

N° d'Ordre

13

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean COLONGE

Ingénieur-Chimiste

Docteur de l'Université de Lyon

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur la préparation des cétoles
et des cétones éthyléniques
au moyen des composés aminomagnésiens mixtes**

(Deuxième contribution à l'étude de la condensation des cétones)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1934 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD

L. MEUNIER

R. LOCQUIN



LYON

IMPRIMERIE NOIRCLERC & FÉNÉTRIER

3, rue Stella, 3

1934

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean COLONGE

Ingénieur-Chimiste

Docteur de l'Université de Lyon

Chef de Laboratoire à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur la préparation des cétoles
et des cétones éthyléniques
au moyen des composés aminomagnésiens mixtes**

(Deuxième contribution à l'étude de la condensation des cétones)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

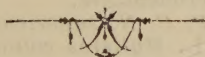
Soutenues le

1934 devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD

L. MEUNIER

R. LOCQUIN



LYON

IMPRIMERIE NOIRCLERC & FÉNÉTRIER

3, rue Stella, 3

1934

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, C. *, § I., ✕, P. N. Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, *, § I., ✕.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. *, § I.
GÉRARD, O. *, § I., ✕ C.
RIGOLLOT, *, § I.
COUTURIER, *, § I., ✕.

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, C. *, § I., ✕, P. N., Membre de l'Institut,
Chimie générale.
DULAC, *, § I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, *, § I., ✕, *Astronomie physique.*
SIRE, § I., ✕, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. *, § I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, *, § I., ✕ C., *Botanique.*
THOVERT, *, § I., ✕, *Physique.*
CARDOT, § I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, *, § I., ✕, *Zoologie.*
LONGCHAMBON, *, § I., *Minéralogie.*
LOCQUIN, *, § I., *Chimie générale.*
ROMAN, § I., *Géologie.*
DÉJARDIN, § I., *Physique.*
DOUIN, *, § I., *Botanique.*
SOLLAUD, § I., *Zoologie.*
LEMARCHANDS, § I., *Chimie appliquée.*
EYRAUD, § I., *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, § I., *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET, § I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, *, § I., ✕, *Anthropologie.*
PELOSSE, § I., *Sériciculture.*
DONCIEUX, § I., P. C. N. supérieur.
SEYEWETZ, *, § I., *Matières colorantes artificielles.*
M^{lle} BACHRACH, § I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, § I., *Géographie physique.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M. ROUX.



A MES MAITRES

M. le Professeur V. Grignard

Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle
Commandeur de la Légion d'honneur

M. le Professeur L. Meunier

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle
Directeur de l'Ecole Française de Tannerie
Officier de la Légion d'honneur

*Faible témoignage de vive reconnaissance
et de respectueuse affection*

**Recherches sur la préparation
des cétoles et des cétones éthyléniques
au moyen des composés
aminomagnésiens mixtes**

(Deuxième contribution à l'étude
de la condensation des cétones)

INTRODUCTION

Lorsqu'en 1930 nous exposions nos résultats sur la condensation des cétones par les acides halogénés, nous constatons que certaines formes cétoniques étaient encore réfractaires à la cétolisation ou à la condensation avec séparation d'eau et formation d'une cétone éthylénique.

C'est dans le but d'élargir le domaine de la condensation que le présent travail a été entrepris.

Nous l'avons divisé en quatre chapitres :

Dans le premier, nous avons résumé les connaissances actuelles sur la condensation des cétones ; puis, ayant été amené à utiliser, comme agents de condensation, les composés aminomagnésiens mixtes, nous avons rappelé dans un deuxième chapitre leur histoire et nous avons décrit leur préparation.

Les résultats obtenus à l'aide de ces réactifs ont été réunis dans le troisième chapitre.

Enfin, le dernier a été consacré à quelques cétones éthyléniques obtenues soit par déshydratation des cétoles précédemment décrits, soit par action des acides halogénés sur des cétones que nous n'avions pas condensées lors de notre premier travail ; nous avons pu ainsi comparer les produits préparés par les deux méthodes.

C'est grâce aux savants et multiples conseils de notre vénéré maître, M. le doyen V. Grignard, que ce travail a pu être facilement exécuté. Si, bien souvent, nous avons eu aussi recours aux conseils éclairés et bienveillants de M. le professeur Meunier, nous n'avons fait que suivre la tradition, si symbolique, des élèves et anciens élèves de l'Ecole de Chimie Industrielle ; en associant ces deux maîtres à l'étude dont ils ont tout le mérite, nous les prions de croire à notre sincère et profonde gratitude.

CHAPITRE PREMIER

Condensation des cétones Historique

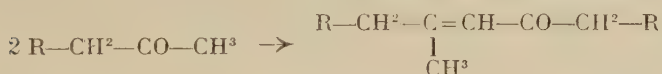
La condensation des cétones a exercé depuis longtemps l'activité des chimistes ; les méthodes qui se dégagent des nombreux travaux relatifs à cette question peuvent être classées sommairement de la façon suivante :

A. *Série aliphatique*

Jusqu'à ces dernières années les seules cétones condensables, dans cette série, étaient celles en



Les agents de condensation utilisés à cet effet étaient nombreux (1) et conduisaient aux cétones éthyléniques de duplication, avec des rendements très variables :



Seule, l'acétone ordinaire pouvait donner le cétol correspondant ou diacétone-alcool, en opérant avec la soude caustique ou la baryte et dans des conditions bien déterminées.

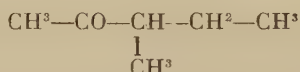
Vers 1926, V. Grignard et M. Fluchaire (2) montrè-

rent que les alcoolates magnésiens mixtes étaient capables de condenser en alcools tertiaires β -cétoniques ou cétoles, avec d'excellents rendements, les cétones aliphatiques en $\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^3$ et avec de très médiocres rendements des cétones comme la diéthylcétone et la butyrone.

En 1930, V. Grignard et J. Colonge (3), par une étude systématique de l'action, à froid, des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique anhydres sur les cétones, obtinrent les résultats suivants :

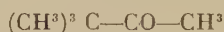
a) Les méthylcétones R—CO—CH^3 sont condensables, d'une manière générale, par l'acide chlorhydrique, à condition cependant que R soit primaire ; les rendements en cétones éthyléniques, partant de 66 % environ pour la diméthylcétone, s'abaissent, au fur et à mesure que la condensation en carbone augmente, jusqu'à la méthyl-n. amylcétone, pour rester ensuite sensiblement constants et voisins de 15 %.

b) Lorsque R est secondaire, comme chez la méthyl-3 pentanone-2



la condensation n'a lieu que sous l'influence de l'acide bromhydrique, ou de l'acide iodhydrique, avec des rendements acceptables (40 % avec la cétone mentionnée).

c) Les méthylcétones du type de la pinacoline où R est tertiaire :



ne sont pas condensées.

d) Enfin, les cétones du type :



comme la butyrone, sont avantageusement condensées par l'acide bromhydrique.

En résumé, d'après V. Grignard et J. Colonge si, par l'emploi des acides halogénés, le champ de la condensation n'était que légèrement étendu par rapport à celui des alcoolates magnésiens mixtes, du moins, les rendements en cétones éthyléniques étaient notablement améliorés pour certains types de cétones.

B. *Série cyclanique*

Pour ce qui intéresse la série cyclanique nous citerons les travaux de Wallach (4) qui obtient la cyclohexylidène-cyclohexanone par action de l'éthylate de sodium sur la cyclohexanone ; de Mannich (5) qui condense aussi la cyclohexanone par l'acide sulfurique ; de Haller et de ses élèves (6) qui constatent que l'amidure de sodium transforme certaines cyclopentanones et certaines cyclohexanones en cétones éthyléniques de duplication ; de Godchot et Taboury (7) qui, essayant de réduire les cyclopentanones sur le nickel, observent la formation accessoire de cyclopentylcyclopentanones. Enfin, Godchot et Taboury (8), par action du carbure de calcium ou mieux, de l'hydruure de calcium, sur les cyclopentanones et les cyclohexanones substituées ou non, obtiennent des cétones éthyléniques de duplication, parfois avec d'excellents rendements.

C. *Série arylaliphatique*

Pour terminer, signalons qu'en série arylaliphatique, quelques cas seulement ont été étudiés : condensation de l'acétophénone et de la phénylacétone par l'acide chlorhydrique et de la propiophénone par l'acide bromhydrique (9) ; dans ces trois cas il y a formation de cétones éthyléniques de duplication et, accessoirement, de carbures benzéniques substitués.

Une méthode restait donc à trouver pour passer pratiquement des cétones aliphatiques, autres que celles en $\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^3$, des cétones cyclaniques et des cétones arylaliphatiques aux cétoles correspondants et, ces derniers obtenus, préparer, si on le désirait, les cétones éthyléniques de déshydratation.

Nous montrerons, au cours de cette étude, que nous avons presque totalement réussi, en soumettant ces différentes classes de cétones à l'action des composés aminomagnésiens mixtes.

CHAPITRE II

Les composés aminomagnésiens mixtes

Découverte

Ces réactifs ont été découverts par L. Meunier (10) qui fit agir sur une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, l'ammoniac, l'aniline, la méthylaniline, le diazo-aminobenzène et la phénylhydrazine ; il reconnut qu'il y avait toujours dégagement de une ou de deux molécules de méthane, suivant le composé aminé utilisé, et que la diméthylaniline, base tertiaire, ne donnait pas de réaction de double décomposition avec la solution magnésienne ; par suite, on pouvait schématiser la formation de l'aminomagnésien de la façon suivante :



Pour Houben (11), la réaction d'une amine primaire, comme l'aniline, sur l'iodure de méthylmagnésium, se ferait en deux phases :



Constitution

La constitution des composés aminomagnésiens mixtes a été peu étudiée, du fait qu'ils sont très altérables à l'air ; assez peu solubles dans l'éther, ils s'obtiennent parfois aisément sous forme de cristaux de grande taille.

Dans le cas le plus simple, celui de l'ammoniac, Oddo et Calderaro (12) ont montré que le dérivé iodomagnésien répondait à la composition $\text{NH}^2 \text{Mg I, O (C}^2 \text{H}^5)^2$, ou encore :



Propriétés et applications

Comme composés organométalliques, les aminomagnésiens mixtes ont été étudiés dans des voies assez diverses, mais n'ont fait l'objet, en synthèse organique, que d'un nombre restreint d'applications ; en effet, dans la plupart des opérations où ils sont aptes à réagir, on peut utiliser des procédés plus simples ou moins onéreux.

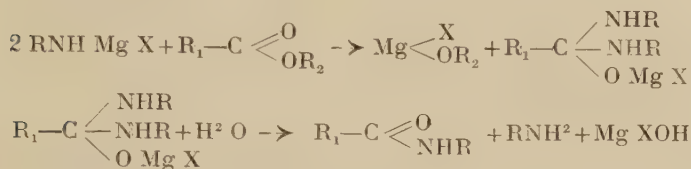
Citons, parmi leurs propriétés ou leurs applications, les travaux suivants :

1° Différenciation des amines.

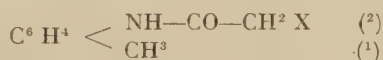
Méthodes de Sudborough et Hibbert (13) et de Hibbert et Wise (14), reprises plus tard par Moureu et Mignonnac (15).

2° Préparation d'amides substituées.

Action sur les esters dont Bodroux (16) donne le mécanisme suivant :



Les rendements en amides sont sensiblement théoriques. Bodroux (17) a fait une heureuse application de cette réaction en faisant agir les halogéno-acétates d'éthyle sur les dérivés magnésiens mixtes de l'o-toluidine ; il obtient ainsi les halogéno-acéto-toluides :



Tchelintsef et Vychinskaïa (18) préparèrent aussi des amides par ces mêmes réactions.

3° Obtention d'acides para-aminobenzoïques.

C'est ainsi que Houben (19) obtient l'acide p-méthylaminobenzoïque :

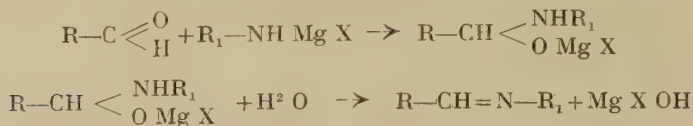


en traitant le dérivé iodomagnésien de la méthylaniline par l'anhydride carbonique et en chauffant, en tube scellé, entre 140° et 200°, le complexe carbonaté.

4° Préparation des aldimines.

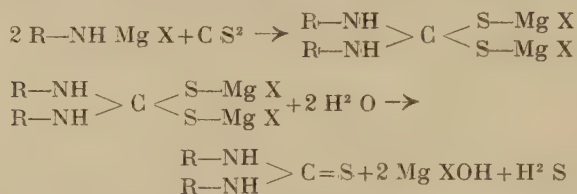
Tchelintsef et Alexandrowa (20) décomposent par l'eau

les complexes résultant de l'action des aldéhydes sur les dérivés magnésiens des amines primaires :



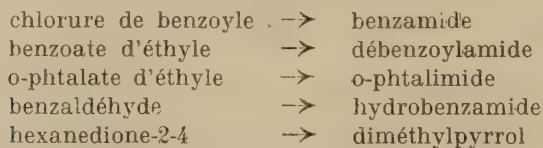
5° Obtention des thiourées.

Si le sulfure de carbone se comportait comme l'anhydride carbonique, vis-à-vis des composés aminomagnésiens, on devrait obtenir les acides dithiocarboxyliques ; mais Tchelitsef et Lioumvarskaïa (21) constatent qu'il se forme principalement des thiourées :



6° Emploi des aminomagnésiens mixtes à la place de l'amidure de sodium.

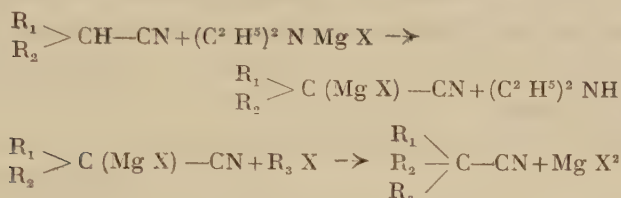
Dans ce but, Oddo et Calderaro (12) préparent $\text{NH}^2 \text{Mg I}$ qu'ils nomment magnésylamine, puis ils le font réagir sur différents composés :



tandis que le nitrobenzène et la benzophénone restent inchangés.

De même, Ziegler et Ohlingen (22), pour alcoyler certains nitriles, font agir les halogénures d'alcoyles sur

les produits résultant de la réaction de ces nitriles sur le dérivé bromomagnésien de la diéthylamine :



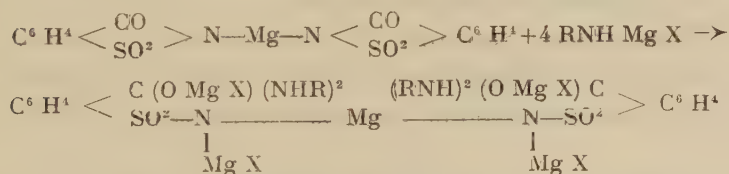
7° Préparation de la phénylhydroxylamine.

L'oxydation du dérivé bromomagnésien de l'aniline par une solution étherée d'eau oxygénée, conduit Durand et Naves (23) à la phénylhydroxylamine avec un rendement de 80 % ; il faut opérer à — 25° :

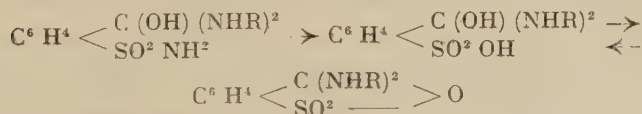


8° Préparation d'acides bis-alcoyl- (ou bis-aryl-) aminocarbinol-o-benzène-sulfoniques.

Pour cela, Oddo et Mingoia (24) font agir les aminomagnésiens mixtes sur la saccharine ; dans une première phase, il se fait le dérivé magnésien de la saccharine, puis l'aminomagnésien en excès réagit sur la fonction amide :

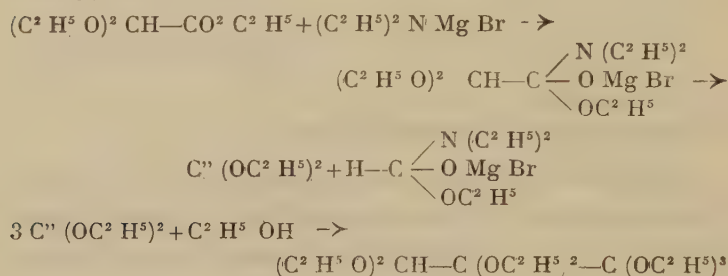


Ce complexe est ensuite hydrolysé et l'on obtient :



9° Substitution des aminomagnésiens mixtes aux alcoolates alcalins.

Scheibler et Schmidt (25) provoquent la coupure du diéthoxyacétate d'éthyle au moyen du dérivé bromomagnésien de la diéthylamine ; ils obtiennent ainsi l'hepta-éthoxypropane :



*Technique adoptée pour la préparation
des solutions aminomagnésiennes*

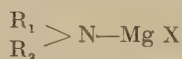
Au cours de notre travail nous avons préparé divers composés aminomagnésiens mixtes :

Amidure iodomagnésien

Dérivés bromomagnésiens des amines suivantes :

diéthylamine, aniline, méthylaniline, éthylaniline, diphénylamine, pipéridine.

Nous n'avons pas étudié la constitution de ces composés ; nous admettons la présence, dans la solution éthérobenzénique, d'une combinaison du type :



Nous avons observé que la solubilité de ces composés croissait, dans l'éther, au fur et à mesure que leur poids moléculaire augmentait ; de plus, cette solubilité est plus élevée dans les carbures benzéniques que dans l'éther ;

aussi, nos essais ont-ils toujours été effectués en solution éthérobenzénique, avec la quantité d'éther juste suffisante pour la préparation du composé organomagnésien mixte initial.

Pour préparer, par exemple, une solution éthérobenzénique d'un amidure bromomagnésien, on opère de la façon suivante :

9 grammes de tournure de magnésium sont traités, selon le procédé classique, par 50 gr. de bromure d'éthyle et par 120 cmc. d'éther anhydre ; après dissolution totale du métal, on fait tomber, goutte à goutte, 35 gr. de méthylaniline (1/3 mol. g.) en solution dans 100 cmc. de benzène ; on a soin de munir l'appareil d'un bon réfrigérant ascendant, car le dégagement d'éthane entraîne du solvant.

Quand l'amine est ajoutée, on peut parfaire la double décomposition par un léger chauffage ; dans bien des cas, et spécialement avec les amines aromatiques nucléaires, cette précaution est inutile car la réaction de Gilman et Schulze (26) est négative dès la fin de l'addition de l'amine (*).

Les solutions ainsi obtenues sont limpides, très visqueuses à froid ; abandonnées à l'air, elles paraissent s'oxyder et se colorent en jaune brun ; il est donc prudent de les utiliser aussitôt après leur préparation.

(*) La réaction de Gilman et Schulze consiste à traiter un centimètre cube de solution magnésienne par le même volume de solution benzénique de cétone de Michler à 1 %, à hydrolyser puis à ajouter quelques gouttes de solution acétique d'iode à 0,20 % ; il se développe alors une coloration bleu verdâtre ; cette coloration ne se produit que si le radical —Mg X était directement lié au carbone.

CHAPITRE III

I. — Cétolisation des cétones Généralités

Ainsi que nous l'avons mentionné au chapitre premier, pendant très longtemps, le seul cétol de duplication connu fut celui de l'acétone ordinaire, la condensation étant réalisée au moyen d'agents alcalins (soude caustique, bases alcalino-terreuses), dans des conditions déterminées.

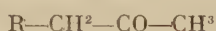
En 1923, Franke et Köhler (27) préparèrent le cétol de la méthyléthylcétone en utilisant également la lessive de soude ; le rendement en cétol, après trois jours de contact entre la cétone et l'agent alcalin, était de l'ordre de 1 à 2 % ; cette constatation prouvait que la réaction d'équilibre



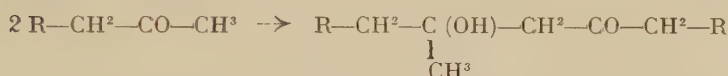
étudiée pour l'acétone ordinaire par Köhlichen (28) donnait, dès le deuxième terme de la série des méthylcétones, un rendement infime en cétol et qu'il était donc inutile d'appliquer la méthode à d'autres cétones ; l'ex-

périence sur la méthylpropylcétone confirma ces prévisions.

A l'époque où V. Grignard et M. Fluchaire préconisèrent l'emploi des alcoolates magnésiens mixtes, deux cétoles seulement étaient donc connus ; ces chimistes décrivirent alors toute une série de cétoles dérivés des méthylcétones aliphatiques :



et ils montrèrent que la condensation s'effectuait de la façon suivante :



Mais pratiquement, si les rendements en cétoles étaient excellents avec les cétones du type précédent, ils devenaient mauvais et même presque nuls avec les autres cétones aliphatiques, comme la diéthylcétone et la butyrone ; c'est ainsi que dans les meilleures conditions (29), 86 gr. de diéthylcétone ne leur donnèrent que 7 gr. de cétole, en 120 heures, et que 100 gr. de butyrone fournirent, en 12 jours, 5 gr. de produit de condensation desquels il fut impossible d'extraire le cétole à l'état pur.

Ajoutons que nous réussîmes, depuis, à condenser par le même procédé, la méthyl-sec. butylcétone avec un rendement de 11 % en cétole éthylénique (30).

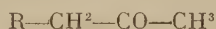
Au cours d'une étude sur l'action du chlorure d'aluminium sur les cétones, en présence d'amines aromatiques tertiaires, Ch. Courtot et Ouperoff (31) observèrent des phénomènes de condensation d'une molécule de cétole sur une ou plusieurs molécules de cette même cétole ; suivant la cétole mise en œuvre, ils obtinrent, soit des

carbures, soit des cétones éthyléniques, voire même des cétoles comme avec la diméthylcétone et la diéthylcétone ; mais les rendements en cétoles étaient assez faibles et le procédé n'était pas général.

Une lacune importante restait donc à combler ; nous allons montrer que par l'emploi des composés aminomagnésiens mixtes judicieusement choisis, il est possible de préparer les cétoles de presque tous les types de cétones aliphatiques, ceci avec des rendements oscillant entre 50 et 75 % de la théorie, d'un certain nombre de cyclanones et de l'acétophénone (32).

II. — Préparation des cétoles à l'aide des composés aminomagnésiens mixtes

L'idée d'utiliser les composés aminomagnésiens mixtes comme agents de condensation des cétones nous a été suggérée par l'analogie de constitution entre ces composés et l'amidure de sodium, et par la formation accessoire de cétones éthyléniques au cours de l'alcoylation des cétones de la forme :



par la méthode de Haller.

Ajoutons aussi que les réactions secondaires, signalées par divers auteurs, au cours de l'action des magnésiens sur les amides, pourraient bien être provoquées, d'après

V. Grignard, par des aminomagnésiens formés intermédiairement.

Une étude systématique nous a permis de déterminer les conditions optima de la condensation, en faisant varier les principaux facteurs : température, mode d'addition des réactifs, nature de l'amine, nature de l'halogène, durée de l'opération, etc...

La technique opératoire est la suivante :

La solution aminomagnésienne ayant été préparée comme il est indiqué page 19, on la fait tomber dans le ballon contenant $2/3$ mol. g. de cétone en solution dans 50 à 80 cmc. de benzène ; les conditions opératoires sont les suivantes : durée de l'addition 20 à 30 minutes ; température du milieu réactionnel 20° environ ; agitation mécanique pendant l'addition.

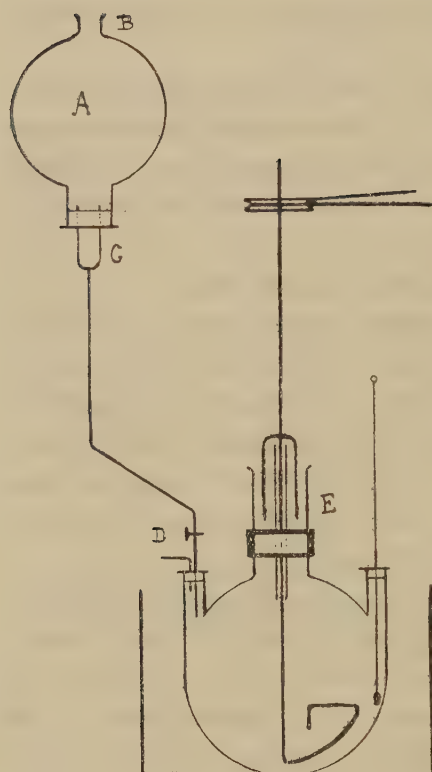
Le mélange limpide est abandonné pendant une heure, puis on traite par la quantité calculée d'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre la magnésie et l'amine, soit environ 330 cmc. d'acide à 8 % ; cette addition d'acide est faite lentement au début, en agitant et en maintenant la température vers 20° .

La couche éthérobenzénique est décantée, lavée 3 fois par 100 cmc. d'eau et séchée sur sulfate de sodium.

Les solvants sont ensuite chassés sous une pression de 50 mm. environ, au bain-marie à 60° , et le résidu céto-lique est distillé sous une pression variant de 15 à 2 mm. suivant la stabilité du céto-lique.

Les rendements donnés plus loin sont tous calculés sans tenir compte de la cétone récupérable.

L'appareil utilisé pour ces condensations est représenté par le schéma suivant :



A. Ballon dans lequel a été préparée la solution éthero-benzénique de l'aminomagnésien ; au cours de la préparation, ce ballon est en position inverse de celle indiquée par la figure, la petite tubulure B se trouve alors en dessous, fermée par un bouchon de liège.

C. Filtre à coton de verre.

D. Robinet de réglage de l'écoulement de la solution aminomagnésienne.

E. Joint au mercure.

Etude de la réaction

1° Influence des proportions de réactifs.

Au cours d'une série d'essais sur la diéthylcétone, nous avons fait varier la quantité de cétone mise en œuvre pour une quantité constante ($1/3$ mol. g.) du dérivé bromomagnésien de la phénylamine, les autres facteurs qui suivent restant fixes :

Addition de la solution aminomagnésienne à la cétone ;

Durée de l'addition : 25 minutes ;

Température : 25°.

Les rendements en cétoles par rapport à l'aminomagnésien et par rapport à la cétone ont été les suivants :

	4/9 ^e mol.	2/3 mol.	1 mol.
Diéthylcétone employée.....	39 gr.	57 gr.	86 gr.
Cétol obtenu après distillation....	28 gr.	37 gr.	38 gr.
Rendement rapporté à l'aminomagnésien	49 %	65 %	67 %
Rendement rapporté à la cétone.	71 %	65 %	44 %

On en conclut :

a) Que si le complexe cétone-aminomagnésien était stable dans le milieu réactionnel, il immobiliserait une quantité de cétone équimoléculaire de l'aminomagnésien, soit ici, 3/9^e mol. et la condensation de la cétone ne pourrait porter que sur la portion supplémentaire, soit 1/9^e mol. dans le premier essai ; le rendement en cétole ne pourrait ainsi dépasser 9 gr. 5 ;

b) Que si l'on met en œuvre une quantité de cétone supérieure à celle exigée par l'équation :



comme cela a été fait dans la 3^e expérience, le rendement en cétole n'est pratiquement pas amélioré.

2° Influence de la nature de l'amine.

Les amines purement aliphatiques, comme la diéthylamine, conduisent à des rendements en cétole bien inférieurs à ceux obtenus avec les amines aromatiques nucléaires ; c'est ainsi que dans des conditions de température, de concentration et de durée identiques, le dérivé

bromomagnésien de la diéthylamine ne condense que 11 % de la pinacoline, tandis qu'avec le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, le rendement en cétol s'élève à 68 %.

Le dérivé bromomagnésien de la pipéridine se comporte sensiblement comme celui de la diéthylamine.

Avec les amines aromatiques nucléaires on n'observe pas de grandes différences de rendement quand on passe d'une amine primaire à une amine secondaire. De même, qu'on emploie la méthylaniline, l'éthylaniline ou la diphénylamine, la pinacoline donne toujours un rendement en cétol compris entre 60 et 70 %.

Notons seulement que lorsqu'on utilise la diphénylamine, l'obtention du cétol est rendue plus laborieuse du fait qu'il faut procéder à un entraînement à la vapeur d'eau, après avoir dissous la magnésie dans l'acide chlorhydrique dilué ; pratiquement la diphénylamine ne se dissout que dans les acides très concentrés, ce qu'on ne peut faire ici ; notons aussi qu'au cours de l'entraînement il ne passe que très peu de diphénylamine avec le cétol.

3° Influence de l'halogène.

Nous n'avons utilisé que des composés bromo- et iodomagnésiens ; nous n'avons pas observé de différence d'action entre ces deux sortes de dérivés.

4° Influence du mode d'addition des réactifs.

De nombreux essais ont montré qu'avec les cétones facilement condensables, comme celles de la forme $R-CH^2-CO-CH^3$, l'addition de l'aminomagnésien à la

cétone conduisait à de bons rendements en cétol, sans formation notable de produits de condensation plus avancée ; tandis que la manœuvre inverse, addition de la cétone à l'aminomagnésien, fournissait un pourcentage élevé de produits bouillant plus haut que le cétol.

C'est ainsi que l'action du dérivé bromomagnésien de la méthylaniline (1/2 mol. g.) sur la méthyléthylcétone (1 mol. g.) a donné les résultats suivants :

- a) aminomagnésien dans cétone : cétol 35 gr. ; produits supérieurs : 5 gr.
- b) cétone dans aminomagnésien : cétol 15 gr. ; produits supérieurs : 25 gr.

La formation de produits plus condensés que le cétol n'a plus lieu, et ceci dans n'importe quelles conditions, quand on s'adresse à des cétones à radicaux polycarbonés comme la diéthylcétone ou encore à la pinacoline.

5° Influence de la température.

Pour les cétones de la forme $R-CH^2-CO-CH^3$, il y a intérêt à travailler à température voisine de 20° si l'on ne veut pas provoquer la formation de produits plus condensés que le cétol ; ainsi, si l'on ajoute 1 mol. g. de méthyléthylcétone à 1/2 mol. g. de dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, à une température voisine de 60°, on n'obtient plus de cétol, mais seulement des produits (35 g.) distillant plus haut (*)

Pour les autres types de cétones aliphatiques la tempé-

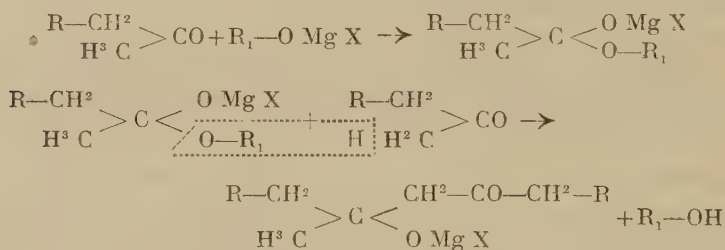
(*) Il n'a pas été possible d'isoler un composé défini de ces produits plus condensés que le cétol ; il est probable cependant qu'on est en présence des produits résultant de la condensation de 3 mol. de cétone, mais avec des degrés de déshydratation différents.

rature n'a plus d'influence notable ; ainsi, deux essais faits sur la diéthylcétone, l'un à 65°, l'autre à 20°, ont donné tous deux un rendement en cétol de 67 %.

III. — Mécanisme de la réaction

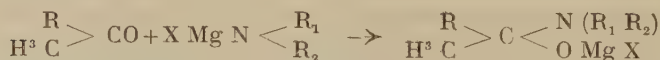
Par analogie, on est conduit à admettre que les composés aminomagnésiens mixtes agissent de la même façon que les alcoolates magnésiens mixtes.

Avec ces derniers, Grignard et Fluchaire (33) et J. Colonge (34) ont montré que la réaction conduit au complexe magnésien du cétol, avec libération de l'alcool :



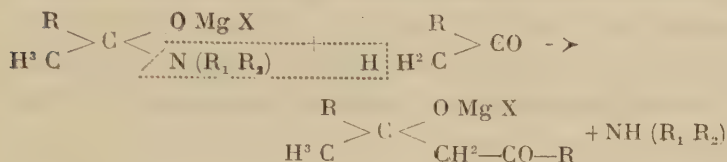
Avec les aminomagnésiens on pourra supposer aussi que la condensation a lieu en deux phases :

Première phase : fixation de l'aminomagnésien sur une première molécule cétonique :



Deuxième phase : action d'une deuxième molécule de

cétone sur le complexe précédent, avec libération de l'amine et formation du cétoate magnésien mixte :



S'il n'y avait pas formation du cétoate magnésien mixte, c'est que l'amine libérée réagirait sur ce cétoate pour régénérer l'aminomagnésien, auquel cas celui-ci serait un véritable catalyseur.

Mais l'étude précédente de la réaction montre qu'il faut employer 1 mol. d'aminomagnésien pour 2 mol. de cétone, donc il n'y a pas régénération de l'aminomagnésien.

La formation de combinaisons entre les composés aminomagnésiens mixtes et les cétones n'a pas été prouvée de façon certaine, aucune combinaison définie n'ayant été isolée. Mais nous avons fort bien observé, comme Oddo et Calderaro (12), que lorsqu'on traite, par exemple, une cétone non condensable comme la benzophénone, par un aminomagnésien, il y a réaction (dégagement de chaleur, changement de couleur) ; le complexe formé n'est pas stable car, par hydrolyse, la cétone est régénérée (*).

(*) Une telle réaction peut être comparée à celle de l'amidure de sodium sur la benzophénone ; Haller et Bauer (C. R. 1908, 147, 824) ont, en effet, montré que lorsqu'on chauffe une solution benzénique de benzophénone avec de l'amidure de sodium, il y a formation d'une combinaison, insoluble à froid, dont l'analyse correspond à $\text{C}^6 \text{H}^5\text{—C} \begin{array}{c} \text{ONa} \\ \text{NH}^2 \end{array}$

De plus, par analogie avec les aldéhydes, on peut admettre encore la formation du complexe cétone-amino-magnésien ; on sait, en effet, d'après Tchelintsef et Alexandrowa (20), que les aldéhydes réagissent avec les aminomagnésiens pour donner des complexes que l'eau décompose en aniles, si l'on est parti d'une amine primaire, et en leurs constituants si l'on a utilisé une amine secondaire :



D'ailleurs, si notre hypothèse a quelque valeur, elle doit régulièrement nous amener à réaliser des condensations entre deux molécules cétoniques différentes ; en fait, cela est possible, et nous verrons plus loin que nous avons réussi à préparer des cétoles mixtes entre la benzophénone ou la fluorénone d'une part, et la pinacolone ou l'acétophénone d'autre part.

IV. — Propriétés des cétoles

1° Etat physique.

Les cétoles aliphatiques sont, pour les premiers termes, des liquides incolores dont la viscosité va en croissant à mesure que la condensation en carbone augmente.

A partir d'une certaine masse moléculaire, ils prennent l'état solide, tel celui de la méthylnonylcétone qui fond à 23°.

En séries cyclanique et aromatique tous ceux que nous avons préparés sont solides à la température ordinaire.

2° Odeur.

L'odeur des cétoles est faible et souvent nulle ; dans quelques cas elle rappelle celle de la cétone initiale.

3° Stabilité vis-à-vis de la chaleur.

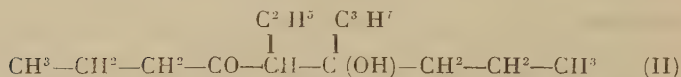
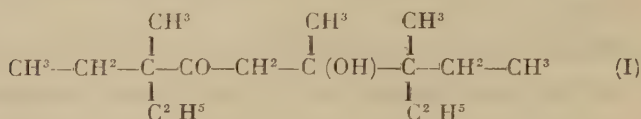
Elle est très variable ; les premiers termes, dérivés des méthylcétones à faible condensation en carbone, peuvent être distillés sous la pression normale ; au contraire, le cétole de la méthylnonylcétone, appartenant donc à la même série et en C²², distillé, même sous 3 mm., se déshydrate en donnant la cétone éthylénique.

Les cétoles de la diéthylcétone et de la pinacolone distillent, sans décomposition, sous une pression de 15 mm., respectivement à 101° et à 103°-105°.

Au contraire, celui de la butyrone se décompose partiellement en deux molécules de cétone au cours d'une distillation sous 3 mm. à 104°-105° ; il en est de même de celui de l'acétophénone.

A condensations en carbone très voisines, la stabilité est plus grande chez un cétole dont la chaîne principale porte des carbones quaternaires que chez un cétole à chaîne moins ramifiée ; c'est ainsi que la triméthyl-3-6-7 diéthyl-3-7 nonanol-6 one-4 (I), donc en C¹⁶, distille à 135° sous 6 mm., sans décomposition, alors que le cétole de la

butyrone, précédemment cité, l'éthyl-5 n. propyl-6 nonanol-6 one-4 (II), donc en C¹⁴, est moins stable :



Pour les termes se décomposant par chauffage, nous avons donc observé soit la déshydratation avec formation de cétone éthylénique, soit la coupure en deux molécules de cétone initiale :



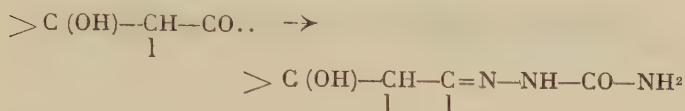
4° Déshydratation.

Distillés en présence de petites quantités d'acides minéraux ou organiques, ou d'iode, les cétoles, comme tous les composés β hydroxycétoniques, se déshydratent et fournissent les cétones éthyléniques correspondantes ; nous en verrons quelques exemples dans le quatrième chapitre.

5° Action de la semicarbazide.

Traités par le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium, certains cétoles fournissent des semicarbazones normales, à condition de faire la réaction à froid et d'abandonner, en vase ouvert, jusqu'à cristallisation ; ceci demande parfois plusieurs semaines.

Les semicarbazones obtenues correspondent bien, d'après leur teneur en azote, aux cétoles :



Les cétoles ayant donné des semicarbazones sont ceux de la méthyléthylcétone, de la méthylisobutylcétone, de la méthylisopropylcétone et de la diéthylcétone.

Exception faite pour la semicarbazone du cétole de la méthyléthylcétone que nous avons antérieurement décrite (35), aucun de ces composés n'avait été préparé.

Avec d'autres cétoles, comme celui de la cyclopentanone, on n'obtient, d'après la technique précédente, que les semicarbazones des cétones éthyléniques de déshydratation.

6° Action de l'hydroxylamine.

Traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de soude et à froid, les cétoles de la cyclopentanone et de la cyclohexanone ont donné des oximes cristallisées.

7° Constitution.

La constitution des cétoles que nous avons préparés par la méthode aminomagnésienne a été établie soit par comparaison avec des cétoles obtenus par d'autres procédés, soit par celle des cétones éthyléniques de déshydratation.

V. — Préparation des cétones matières premières de nos recherches

Avant de décrire les cétons que nous avons préparés, nous donnerons quelques indications sur la préparation des cétones qui ont été condensées.

1° Méthyléthylcétone.

Elle a été extraite, par rectification, des « huiles légères d'acétone », produits résiduaux de la fabrication de la diméthylcétone au moyen de l'acétate de chaux gris des usines de distillation du bois. Elle bout à 79°-80° sous la pression normale.

2° Méthylnonylcétone.

Retirée de l'essence de Rue d'Algérie ; elle bout à 114°-118°, sous 20 mm. et fond à 15°.

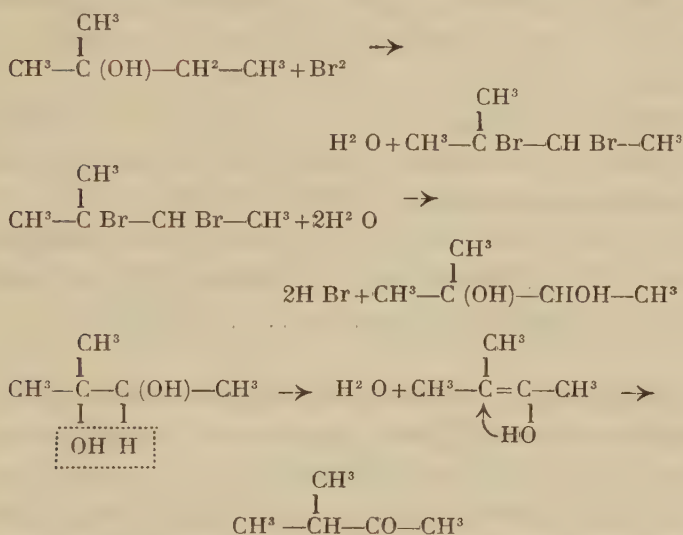
3° Méthylisobutylcétone.

Obtenue par hydrogénation catalytique de l'oxyde de mésityle ; elle bout à 115°-116°.

4° Méthylisopropylcétone.

Cette cétone a été préparée, au début de nos recherches, par catalyse d'un mélange de 3 mol. d'acide acétique et de 1 mol. d'acide isobutyrique, sur l'oxyde manganoux provenant de la réduction du bioxyde naturel par le gaz d'éclairage.

Puis, nous avons eu recours à la méthode décrite récemment par Whitmore et ses collaborateurs (36), méthode basée sur les travaux plus anciens de Froebe et Hochstetter (37). On part du diméthyléthylcarbinol, alcool facilement obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acétone ordinaire ; le brome conduit ensuite au méthyl-2 dibromo-2-3 butane qui, par hydrolyse, fournit la méthylisopropylcétone :



La technique de l'opération a été donnée récemment (38), mais elle n'était pas publiée quand nous eûmes besoin de méthylisopropylcétone ; celle que nous avons établie diffère légèrement de celle de Whitmore, c'est pourquoi nous la décrirons ; quelques détails, en particulier celui se rapportant à la saponification, constituent une amélioration du procédé des « Organic Syntheses » (38).

a) *Méthyl-2 dibromo-2-3 bulane.* — Dans un ballon de 500 cmc. muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'un thermomètre, on place 132 g. (1,5 mol.) de diméthyléthylcarbinol ; on chauffe, et lorsque la température atteint 75°, on fait tomber goutte à goutte, en agitant, 80 cmc. de brome ; il y a décoloration presque immédiatement et la température se maintient, sans chauffage extérieur, entre 70° et 75°. Quand la moitié environ du brome est ajoutée, on constate une séparation d'eau ; durée de l'addition du brome : deux heures et demie.

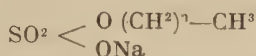
Après refroidissement, on lave avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude à 10 %, puis à l'eau et l'on sèche sur un peu de bromure de calcium.

La rectification sous pression réduite donne finalement 245 à 250 g. de dibromure bouillant à 55°-59°, sous 17 mm. ; soit un rendement de 71 % de la théorie.

b) *Hydrolyse.* — Elle est réalisée par l'eau seule ; le dibromure étant insoluble dans l'eau, on pouvait prévoir que l'opération serait assez longue, mais qu'on l'abrègerait en ajoutant au milieu un agent d'émulsion ; en fait, dans des conditions expérimentales identiques, l'opération dure six fois moins longtemps lorsqu'on opère en présence de faibles quantités de réactif de Twitchell ou de gardinol R, qu'avec l'eau seule.

On suppose que le réactif de Twitchell (39) utilisé dans l'industrie de la saponification des huiles est obtenu par action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acide oléique et de naphthalène ; le produit actif serait l'ester naphthalènesulfonique d'un acide hydroxystéarique. Quant au

gardinol R (40), ce serait un sulfate mixte de sodium et d'un alcool aliphatique à condensation en carbone assez élevée,



L'opération est exécutée de la façon suivante : Dans un ballon de 2 litres, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on place 1.250 cmc. d'eau, 346 g. de dibromure (1,5 mol.) et 5 g. de réactif de Twitchell ou de gardinol R ; on agite et l'on chauffe de façon à maintenir une douce ébullition ; le contenu du ballon devient laiteux par suite de l'émulsion du carbure bromé, puis, peu à peu, le liquide s'éclaircit et, au bout de cinquante minutes à une heure, la limpidité réapparaît tandis qu'une couche huileuse brune se rassemble à la surface. Après refroidissement on titre l'acidité du milieu due à l'acide bromhydrique libéré ; on trouve généralement 95 % de l'acidité théorique.

On renverse alors le réfrigérant et l'on distille la méthylisopropylcétone en maintenant le volume constant par addition d'eau à l'aide d'une boule à brome placée sur l'appareil ; la distillation est arrêtée quand il ne passe plus que de l'eau.

La couche cétonique du distillat est séparée de la couche aqueuse ; cette dernière est employée pour maintenir le volume constant au cours de la distillation d'une opération ultérieure. La couche cétonique est séchée sur chlorure de calcium et rectifiée ; on recueille la méthylisopropylcétone entre 91° et 94° ; le rendement s'élève à 75-82 % de la théorie, soit 56 % environ à partir du diméthyléthylcarbinol.

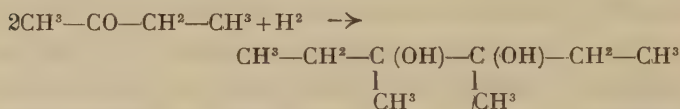
Remarquons que ces rendements sont sensiblement les mêmes que ceux indiqués dans « Organic Syntheses ».

5° Pinacoline.

Elle a été préparée par la méthode classique de déshydratation de la pinacone ordinaire par l'acide sulfurique (41).

6° Méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2.

Nous l'avons obtenue par déshydratation du diméthyl-3-4 hexanediol-3-4, préparé lui-même par réduction de la méthyléthylcétone.



La réduction a été réalisée soit par action du sodium en présence d'eau, soit par le magnésium activé au bichlorure de mercure.

a) *Méthode au sodium.* — L'hydrogénation de 2 k. 6 de méthyléthylcétone par 1 k. 6 de sodium, en 32 opérations, a donné 1 k. de méthyléthylcarbinol et 365 g. de glycol bouillant entre 100° et 105° sous 18 mm. Cette dernière fraction cristallise lentement ; les cristaux essorés sur porcelaine poreuse fondent à 48°.

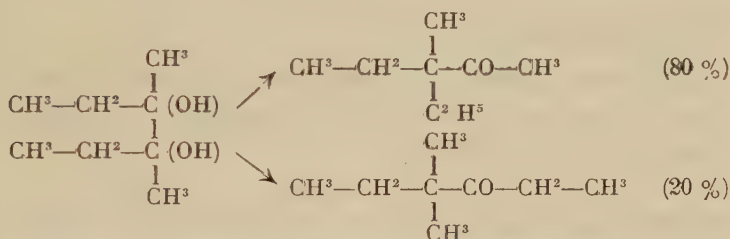
b) *Méthode au magnésium activé.* — Méthode calquée sur celle de la préparation de la pinacone ordinaire (42). A partir de 20 g. de magnésium, 25 g. de bichlorure de mercure et 170 g. de méthyléthylcétone, on obtient :

18 gr. de méthyl-5 heptène-4 one-3, bouillant entre 160° et 170°.

47 gr. de glycol, bouillant entre 104° et 108° sous 19 mm. et cristallisant lentement ; les cristaux après essorage fondent à 48°.

Le glycol obtenu par ces deux procédés a été utilisé tel quel, sans autre purification.

c) *Déshydratation du glycol.* — Cette déshydratation a déjà été étudiée par B. Nybergh (43) et a été encore récemment utilisée par Dawis et Marvel (44). D'après Nybergh, il se fait, sous l'action de l'acide sulfurique concentré et froid, 80 % de cétone en —CO—CH^3 et 20 % de cétone en $\text{—CO—C}^2\text{H}^5$



Les deux cétones sont séparées au moyen de leurs semicarbazones.

Régénérée de sa semicarbazone fondant à 168°, la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2 bout à 153°.

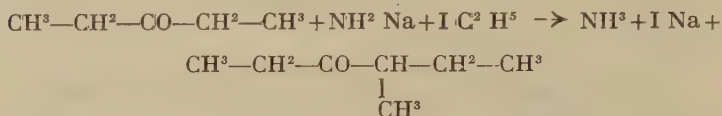
7° Diéthylcétone et dipropylcétone.

Ces deux cétones s'obtiennent facilement et avec d'excellents rendements, quand on catalyse les acides propionique et butyrique sur l'oxyde manganéux.

Les produits bruts de la catalyse sont agités avec du bisulfite de soude commercial avant d'être rectifiés ; ce traitement élimine, plus sûrement que la rectification, les méthylcétones qui ont pu se former.

8° Méthyl—4 hexanone—3.

La diéthylcétone est traitée, selon la méthode de Haller, par l'amidure de sodium et l'iodure d'éthyle



La cétone ainsi obtenue constitue un liquide incolore, à odeur camphrée, bouillant à 134° - 136° ; rendement 35 %. Hanriot et Bouveault (45) donnent le point d'ébullition 134°-135° et Fourneau et Tiffeneau (46) 136°-138°.

9° Ethyl-tert. butylcétone.

Nous avons méthylé la pinacoline au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle ; la cétone obtenue bout à 124°-126°.

10° Di-isopropylcétone.

Elle a été obtenue par catalyse de l'acide isobutyrique sur l'oxyde manganéux ; rendement 55 % ; point d'ébullition 123°-125°.

11° Cyclopentanone.

La préparation de cette cétone a été exécutée selon les indications de Boedtker (47) : distillation de l'acide adipique en présence de petites quantités de carbonate de baryum.

L'acide adipique a été lui-même obtenu par oxydation nitrique du cyclohexanol, mais au lieu de suivre la technique classique (48), nous avons ajouté à l'acide nitrique des catalyseurs (oxyde mercurique ou acide vanadique) ; le rendement s'est ainsi élevé de 55 à 70 %.

En prenant, par exemple, 395 g. d'acide nitrique à 52 %, 3 g. d'acide vanadique industriel ou 3 g. d'oxyde mercurique, et 72 g. de cyclohexanol commercial, on obtient 74 g. d'acide adipique.

On peut, sans changer le rendement, employer la quantité correspondante d'acide nitrique à 62 %.

12° Cyclohexanone et acétophénone.

Produits commerciaux.

13° Benzophénone.

Elle a été préparée par action du chlorure de benzoyle sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, procédé décrit par F. Norris et M. Brown (49). Le produit rectifié passait à 168°-170° sous 15 mm., et fondait à 47°-48°.

14° Fluorénone.

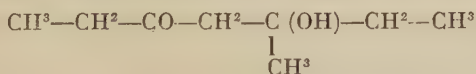
L'oxydation du fluorène par le mélange acétochromique, selon les indications de J. Schmidt et Wagner (50), fournit avec un rendement presque théorique la fluorénone pure.

VI. — Description des cétoles

A. Cétoles dérivés des cétones aliphatiques saturées

1° Cétones du type $R-CH^2-CO-CH^3$.

Méthyl-5 heptanol-5 one-3



Ce cétol a été obtenu par condensation de la méthyl-éthylcétone avec un rendement de 67 %. C'est un liquide incolore, bouillant à 85°-86°, sous 14 mm., et à 62°-64°, sous 4 mm.

$$n_D^{14} : 1,4386 ; d_4^{14} : 0,930$$

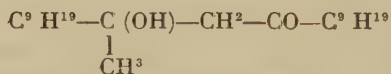
$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 40,69} \\ \text{calculé : 40,68} \end{array} \right.$$

Sa *semicarbazone*, préparée comme nous l'avons déjà indiqué, fond, après cristallisation dans le benzène, à 124°-125°.

Remarquons que le cétol, obtenu par condensation de la méthyléthylcétone au moyen du butylate bromomagnésien, donne une semicarbazone fondant aussi à 125° (35) et que le mélange, à parties égales, de ces deux produits fond à 124°-125°.

Le cétol obtenu par les deux procédés ne constitue donc qu'une seule espèce chimique.

Méthyl-12 hénéicosanol-12 one-10



La réaction du dérivé bromomagnésien de la méthylaniline sur la méthylnonylcétone donne, après le traitement habituel, un produit visqueux qui conduit, par rectification sous une pression de 3 mm., à la cétone éthylénique de déshydratation ; le produit obtenu bout à 190°-193° sous 3 mm. et sa densité est de 0,858 à 17° ; ces propriétés, comme nous le verrons au chapitre IV, sont celles de la méthylhénéicosénone.

Pour isoler le cétol nous opérons de la façon suivante : le produit brut de la condensation est distillé, après départ des solvants, sous 3 mm. jusqu'à 100° ; le résidu est abandonné ensuite à la cristallisation spontanée dans une chambre froide ; on essore et l'on obtient une masse cireuse fondant à 23°.

Par ce procédé, 73 g. de méthylnonylcétone donnent 50 g. de cétol, soit un rendement voisin de 70 %.

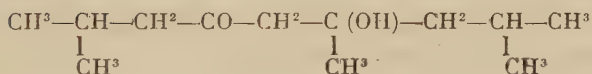
Par cristallisation lente, dans l'éther de pétrole (30°-40°), on obtient encore une masse cireuse fondant à 23°.

Analyse :

Substance : 0,201 ; CO² 0,573 ; H²O 0,237.

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ⁴⁴ O ²
C %	77,74	77,64
H %	13,10	12,94

Triméthyl-2-6-8 nonanol-6 one-4



Grignard et Fluchaire (2) préparèrent ce cétol et remarquèrent que sous l'action des alcoolates magnésiens mixtes, la méthylisobutylcétone se condense moins facilement que les méthylcétones à chaîne droite. Avec les aminomagnésiens mixtes nous n'observons pas ou très peu cette différence, puisque le rendement s'élève à 61 % en utilisant le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline.

Ce cétol est un liquide incolore, bouillant à 81°-82°, sous 2 mm.

Analyse :

Substance : 0,205 ; CO² 0,5395 ; H²O 0,225.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ²
C %	71,77	72,00
H %	12,19	12,00

n_D^{18} : 1,4390 ; d_4^{18} : 0,887

R. M. { calculé : 59,15
observé : 59,22

Sa *semicarbazone* a été recristallisée dans un mélange de 2 p. d'éther de pétrole (70°-80°) et de 1 p. de benzène, puis maintenue à l'étuve à 100° pendant 3 heures. Elle fond à 135°-136° ; ce point de fusion est très voisin de celui de la semicarbazone de la cétone initiale ; l'analyse prouve cependant que nous avons bien le dérivé du céto.

Analyse :

Substance : 0,285 ; N : 41 cmc. à 17°5 sous 757 mm.

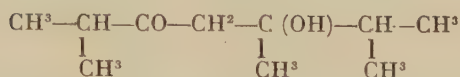
	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²⁷ O ² N ³
N %	16,78	16,34

2° Cétones du type $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CH-CO-CH^3$.

Les cétoles dérivés de ce type de cétones n'avaient pas encore été obtenus ; nous avons antérieurement montré (30) que le butylate bromomagnésien condensait la méthyl-sec. butylcétone en donnant, avec un rendement de 11 %, un produit paraissant être le céto, car chauffé, en présence d'un peu d'iode, il se déshydratait en fournissant la cétone éthylénique préparée, d'autre part, à l'aide de l'acide bromhydrique.

Dans cette série nous n'avons expérimenté qu'un seul terme, la méthylisopropylcétone.

Triméthyl-2-5-6 heptanol-5 one-3



Ce cétol est un liquide incolore, très peu odorant, bouillant à 97°, sous 16 mm., et à 69°, sous 3 mm. ; rendement 77 %.

Analyse :

Substance : 0,201 ; CO² 0,513 ; H²O 0,2155.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C %	69,60	69,76
H %	11,90	11,62

$n_D^{15} : 1,4412$; $d_4^{15} : 0,910$

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 49,93} \\ \text{calculé : 49,91} \end{array} \right.$

Sa *semicarbazone* se forme lentement et doit être précipitée par l'eau du milieu alcoolique où elle s'est formée ; la masse gommeuse obtenue, recristallisée plusieurs fois dans l'éther de pétrole (60°-70°), donne des cristaux grenus qui, après étuvage à 80°, fondent à 109°-110°.

Analyse :

Substance : 0,2865 ; N : 46, 2 cmc. à 15°5 sous 753 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²³ O ² N ³
N %	18,64	18,34

3° Cétones du type $\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{R} \rightarrow \text{C} - \text{CO} - \text{CH}^3 \\ \text{R} \diagup \end{array}$

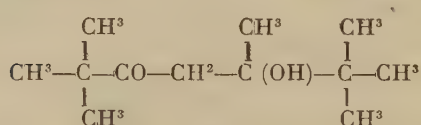
En faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la pinacoline, Tolstopyatoff (52) a obtenu l'alcool tertiaire avec un rendement de 90 % et le cétol de duplication de la pinacoline avec un rendement de 6 %. Ce dernier se

forme évidemment sous l'action condensante du pentaméthyléthanolate iodomagnésien, mais on constate que l'activité de cet alcoolate est très faible.

Réalisée à l'aide des composés aminomagnésiens mixtes, la condensation se fait, au contraire, avec des rendements de 60 à 70 %.

Deux cétones ont été expérimentées, ce sont la pinacoline et la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2.

Pentaméthyl-2-2-5-6-6 heptanol-5 one-3



Ce cétol constitue un liquide incolore, visqueux, faiblement odorant, bouillant à 103°-105°, sous 15 mm.

Analyse :

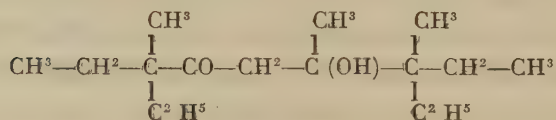
Substance : 0,210 ; CO² 0,5505 ; H² O 0,2345

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ²
C %	71,5	72,0
H %	12,4	12,0

$n_D^{25} : 1,4421$; $d_4^{25} : 0,896$

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 59,07} \\ \text{calculé : 59,15} \end{array} \right.$

Triméthyl-3-6-7 diéthyl-3-7 nonanol-6 one-4



Ce cétol est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 135°-136°, sous 6 mm. ; rendement 61 %.

Analyse :

Substance : 0,198 ; CO² 0,543 ; H² O 0,2275

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ³² O ²
C %	74,8	75,0
H %	12,75	12,5

n_D^{18} : 1,4625 ; d_4^{18} : 0,922

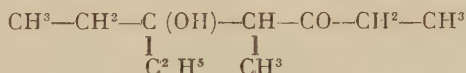
R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 76,4} \\ \text{calculé : 77,6} \end{array} \right.$

Il est curieux de constater une dépression de la réfraction moléculaire, alors que pour le cétol précédent qui possède une structure identique, les valeurs observées et calculées sont égales, aux erreurs expérimentales près.

4° Cétones du type R—CH²—CO—CH²—R.

Nous avons précédemment signalé que ces cétones donnaient de très mauvais rendements en cétoles avec les alcoolates magnésiens mixtes ; avec les aminomagnésiens les rendements oscillent entre 50 et 60 %. Deux cétones ont été expérimentées, la diéthyl- et la dipropyl-cétones.

Méthyl-4 éthyl-5 heptanol-5 one-3



Ce cétol incolore, bout à 101°-103°, sous 16 mm., et à 68°-69°, sous 3 mm.

Analyse :

Substance : 0,215 ; CO² 0,548 ; H² O 0,229

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²
C %	69,51	69,76
H %	11,83	11,62

5° Cétones du type $R-CH^2-CO-CH \begin{smallmatrix} R \\ \diagup \end{smallmatrix}$

Dans cette série nous n'avons expérimenté que la méthyl-4 hexanone-3 ; le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline fournit le cétol avec un rendement de 55 %.

Ce cétol est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 104°-105°, sous 3 mm.

Analyse :

Substance : 0,204 ; CO² 0,5485 ; H² O 0,2295.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁸ O ²
C %	73,3	73,68
H %	12,5	12,28

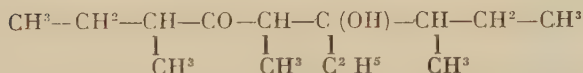
n_D^{16} : 1,4532 ; d_4^{16} : 0.914.

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 67,45} \\ \text{calculé : 68,4} \end{array} \right.$

La dépression de la réfraction moléculaire, égale à une unité, ne s'explique guère.

La constitution la plus probable de ce cétol doit être celle de la :

Triméthyl-3-5-7 éthyl-6 nonanol-6 one-4

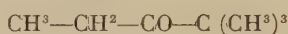


En effet, nous verrons plus loin que les cétones qui ne possèdent que des —CH— en α du —CO— ne sont pas condensées, et nous constatons, sur le cétol obtenu, la facile déshydratation par chauffage en présence d'un peu d'iode ; ces deux raisons écartent la possibilité d'une condensation par le —CH— de la méthyl-4 hexanone-3 ;

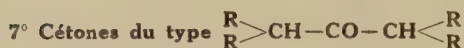
il ne reste alors qu'une constitution possible, celle que nous avons adoptée.



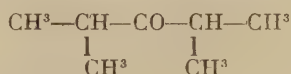
L'éthyl-tert. butylcétone :



traitée par le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, n'a donné que des traces de produits de condensation.



L'essai fait sur la di-isopropylcétone :



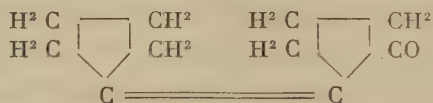
n'a abouti qu'à un échec.

B. Cétols dérivés des cétones cyclaniques intranucléaires

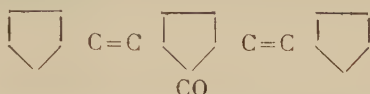
Jusqu'ici aucun cétole de cette série n'était connu ; nos essais ont porté sur la cyclopentanone et sur la cyclohexanone.

1° Condensation de la cyclopentanone.

Cette cétone est facilement condensable en cyclopentylidène-cyclopentanone (voir au quatrième chapitre, les agents de condensation qui peuvent être utilisés) :

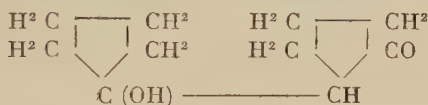


On peut même obtenir sans difficulté la dicyclopentylidène-cyclopentanone :



On pouvait donc prévoir que les aminomagnésiens mixtes, doués d'un grand pouvoir de condensation, sans action déshydratante tout au moins en série aliphatique, agiraient énergiquement sur la cyclopentanone.

Cyclopentylol-1' cyclopentanone-2



En utilisant le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, ce cétole a été obtenu avec un rendement de 40 %. En surfusion, c'est un liquide visqueux, incolore, bouillant à 98°-99°, sous 3 mm. ; il se prend facilement en une masse cristalline, fondant à 31°.

Analyse :

Substance : 0,221 ; CO² 0,578 ; H² O 0,195

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ²
C %	71,3	71,42
H %	9,8	9,52

$n_D^{33} : 1,4950$; $d_4^{33} : 1,054$

R. M. { observé : 46,48
calculé : 45,51

Le résidu de la condensation donne à 165°-168°, sous 3 mm., un liquide sirupeux, jaune, qui cristallise rapidement et qui, purifié dans l'alcool méthylique, se pré-

sente en aiguilles jaune-clair, fondant à 75°. C'est la dicyclopentylidène-cyclopentanone, identique à celle déjà décrite par Wallach (4) ; les cristaux s'altèrent peu à peu.

Malgré l'abaissement de la température au cours de la condensation et aussi, malgré l'emploi d'un aminomagnésien moins actif comme $(C^2 H^5)^2 N Mg Br$, le rendement en cétol n'a pu être amélioré ; la quantité de dicyclopentylidène-cyclopentanone est restée sensiblement constante.

L'oxime du cétol constitue, à l'état brut, une huile qui cristallise peu à peu. Par purification dans l'éther de pétrole (60°-70°), on obtient des cristaux grenus, légèrement gris, fondant à 78°.

Analyse :

Substance : 0,3065 ; N : 21 cmc. à 14°5 sous 747 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10} H^{17} O^2 N$
N %	7,89	7,65

Dans les conditions expérimentales déjà décrites, ce cétol a fourni une *semicarbazone* qui, après purification dans l'alcool éthylique, fond à 237° (non corrigé) au bain de mercure et à 242° au bloc Maquenne.

Analyses :

I. — Substance : 0,203 ; N : 36 cmc. à 14°5 sous 748 mm.

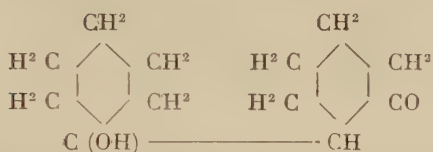
II. — Substance : 0,201 ; N : 35,2 cmc. à 14°5 sous 762 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11} H^{19} O^2 N^3$	Calculé pour $C^{11} H^{17} O N^3$
N %	20,48 et 20,51	18,66	20,28

La semicarbazone obtenue est donc celle de la cétone éthylénique de déshydratation dont nous reparlerons au quatrième chapitre.

2° Condensation de la cyclohexanone.

Cyclohexylol-1' cyclohexanone-2



Les meilleurs rendements en cétole (55 %) ont été obtenus en faisant tomber la cétone dans la solution aminomagnésienne ; le cétole doit être distillé sous une pression inférieure à 7 mm., sans quoi on observe un dédoublement en cyclohexanone. Il bout à 116° - 119°, sous 5 mm., et cristallise en aiguilles fusibles à 55° ; une purification dans l'éther de pétrole (60°-70°) amène ce point de fusion à 56°.

Analyse :

Substance : 0,205 ; CO² 0,5525 ; H² O 0,194

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ²
C %	73,5	73,46
H %	10,5	10,20

Son *oxime* a été obtenue sous forme d'aiguilles feu-trées, fondant à 113°, après cristallisation dans l'éther de pétrole (60°-70°).

Analyse :

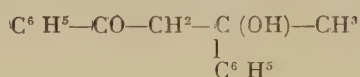
Substance : 0,304 ; N : 17,5 cmc. à 14° sous 752 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²¹ O ² N
N %	6,70	6,62

C. Cétols dérivés des cétones arylaliphatiques

En série arylaliphatique, comme en série cyclanique, aucun cétol n'était connu. Nos essais n'ont porté que sur l'acétophénone.

Diphényl-1-3 butanol-3 one-1



Quand on fait agir le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline sur l'acétophénone, selon la technique générale, on obtient un mélange qui, rectifié sous 2 mm., donne une quantité importante d'acétophénone (Eb_2 : $53^\circ\text{--}54^\circ$) et très peu du produit de condensation cherché ; la température s'élève très lentement au cours de la distillation.

Le produit brut de la condensation est cependant très visqueux et presque inodore ; or, si on le chauffe sous pression normale, jusqu'à l'ébullition, on constate, après refroidissement, que sa viscosité a fortement baissé, tandis qu'il a pris l'odeur caractéristique de l'acétophénone. Ceci prouve qu'il y a bien eu condensation mais que le cétol se coupe en deux molécules de cétone sous l'action de la chaleur. Pour l'isoler, nous avons employé le procédé déjà indiqué pour le cétol de la méthylnonylcétone.

Le produit brut de la condensation de 80 g. d'acétophénone est distillé sous 2 mm., par chauffage au bain-marie, à 75° ; l'acétophénone non transformée passe vers 54° ; quand on constate que la distillation est presque terminée, on coule le résidu dans un

cristallisoir ; après quelques heures de repos, il y a prise en masse ; on malaxe le produit avec de l'éther de pétrole (40°-50°) et l'on essore sur buchner ; la poudre cristalline grisâtre obtenue fond à 58°.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole (60°-70°), on obtient un produit blanc, fondant à 63° ; rendement 20 g., soit 25 % de la théorie.

Abandonné à la lumière solaire, ce produit jaunit ; conservé à l'obscurité, il est parfaitement stable.

Analyse :

Substance : 0,195 ; CO₂ 0,569 ; H² O 0,1245.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶ O ²
C %	79,6	80
H %	7,1	6,66

D. Condensations mixtes

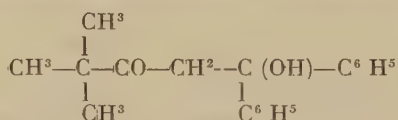
En vue de vérifier le mécanisme réactionnel et d'élargir le plus possible le champ d'action des composés aminomagnésiens mixtes, nous avons essayé de condenser des cétones ne possédant pas d'hydrogène au voisinage immédiat de la fonction, avec d'autres cétones, aliphatiques ou arylaliphatiques. Dans tous les cas le résultat a été positif avec, bien souvent, des rendements excellents.

Ces condensations mixtes doivent, d'ailleurs, être possibles même avec deux cétones condensables sur elles-mêmes ; en opérant sur le mélange des deux, on obtiendra les quatre cétoles possibles que l'on pourra séparer si les deux cétones ne sont pas trop voisines. Si les acti-

vités des deux cétones sont identiques, la probabilité est de 50 % pour les cétoles mixtes, de 25 % pour les cétoles simples. Et si l'une des cétones avait une aptitude supérieure à donner le complexe d'addition aminomagnésien, sans avoir une aptitude supérieure à donner la 2^e phase (ce qui est probable, car ces deux aptitudes doivent plutôt varier en sens inverse), la condensation se trouvera orientée nettement vers un seul des cétoles mixtes. Nous n'avons malheureusement pas fait d'essais pour vérifier de telles hypothèses.

Parmi les cétones ne possédant pas d'hydrogène à côté du carbonyle, nous avons choisi la benzophénone et la fluorénone.

Diméthyl-2-2 diphenyl-5-5 pentanol-5 one-3



On traite une molécule du dérivé bromomagnésien de la méthylaniline par une molécule de benzophénone en solution benzénique ; on constate qu'il y a dégagement de chaleur, la solution du complexe ainsi formé est brun-rouge ; on ajoute ensuite une molécule de pinacoline en solution benzénique ; on observe, à nouveau, un dégagement de chaleur tandis que la solution vire au jaune ; on abandonne 24 heures puis, on procède au traitement habituel ; après avoir chassé les solvants jusqu'à 55°, sous 50 mm., on abandonne le résidu sirupeux à la cristallisation spontanée ; le magma cristallin est malaxé avec de l'éther de pétrole (30°-40°) et l'on purifie, fina-

lement, par cristallisation dans l'alcool méthylique. On obtient une poudre cristalline incolore, fondant à 102°.

Le rendement en produit pur s'élève à 35 %.

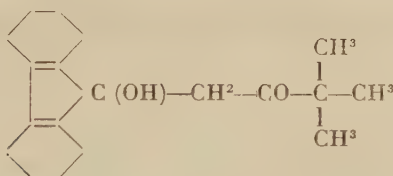
Analyse :

Substance : 0,207 ; CO² 0,613 ; H² O 0,149.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ²
C %	80,7	80,85
H %	8,0	7,8

Poids moléculaire : cryoscopie dans le benzène ; trouvé 274 ; calculé 282.

Diméthyl-3-3 hydroxy-9' fluorényl-(9'-1) butanone-2



Au dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, préparé à partir de 5 g. de magnésium et de 20 g. de méthylaniline, on ajoute 32 g. de fluorénone pure, en solution dans 130 cmc de benzène ; la solution brun-rouge est immédiatement traitée par 20 g. de pinacoline en solution dans 30 cmc. de benzène. Notons que l'addition de ces solutions benzéniques de fluorénone et de pinacoline se fait en cinq minutes au maximum. Après un repos de 16 heures, on coule sur glace, on acidule par de l'acide chlorhydrique à 10 % en quantité calculée et l'on termine à la manière habituelle. Après départ des solvants, (sous 50 mm. et à 55° au bain-marie), il y a prise

en masse ; on malaxe avec de l'éther de pétrole (30°-40°), on essore et l'on sèche à 60° ; poids de produit brut 37 g. ; point de fusion 93°-94° ; soit un rendement de 70 % environ.

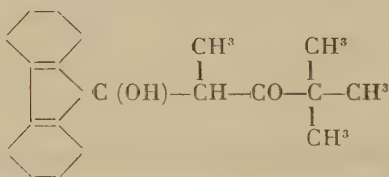
On purifie ensuite par cristallisation dans de l'éther de pétrole (60°-70°) ; les aiguilles obtenues, légèrement grisées, fondent à 95°.

Analyse :

Substance : 0,190 ; CO² 0,565 ; H² O 0,125.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁰ O ²
C %	81,10	81,42
H %	7,31	7,14

Diméthyl-4-4 hydroxy-9' fluorényl-(9'-2) pentanone-3



La préparation de ce cétol est identique à celle du cétol précédent ; la pinacoline est remplacée par l'éthyl-tert. butylcétone.

Après départ des solvants, il reste un produit sirupeux qu'on abandonne à la cristallisation spontanée ; celle-ci se produit en quelques heures ; on reprend alors par de l'éther de pétrole (30°-40°) ; après essorage et étuvage, on obtient des aiguilles grisâtres fondant à 88° ; poids 16 g., à partir de 16 g. de fluorénone et de 12 g. d'éthyl-tert. butylcétone ; soit un rendement voisin de 60 %.

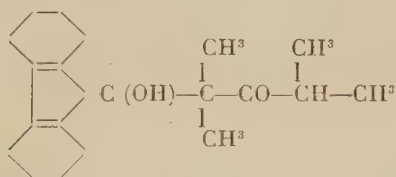
Après purification dans l'éther de pétrole (60°-70°), on obtient des aiguilles, légèrement grises, fondant à 92°.

Analyse :

Substance : 0,186 ; CO² 0,555 ; H² O 0,128.

	Trouvé	Calculé pour H ²² O ² C ²⁰
C %	81,37	81,63
H %	7,64	7,48

Diméthyl-2-4 hydroxy-9' fluorényl-(9'-2) pentanone-3



Préparation identique aux précédentes, on utilise la di-isopropylcétone dans la 2^e phase. Après départ des solvants, le produit cristallin est malaxé avec de l'éther de pétrole (30°-40°), essoré et séché à l'étuve. La poudre cristalline blanche ainsi obtenue fond à 124°. Rendement 60 %.

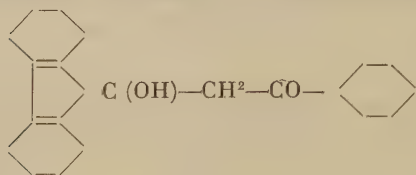
Après cristallisation dans l'alcool méthylique pur, on obtient des cristaux grenus, incolores, fondant à 127°.

Analyse :

Substance : 4^{mg} 620 ; CO² 13^{mg} 800 ; H² O 3^{mg} 050.

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ²² O ²
C %	81,46	81,63
H %	7,33	7,48

Hydroxy-9' fluorényl-9' *w*-acétophénone



La préparation est effectuée comme les précédentes, la pinacoline étant remplacée par l'acétophénone ; après départ des solvants, la masse cristalline est reprise par de l'éther de pétrole (30°-40°), essorée et séchée à 70°. Poids de produit brut : 44 g. ; point de fusion 112° ; le rendement est voisin de 80 %.

Après cristallisation dans l'alcool méthylique pur, le point de fusion se maintient à 112°.

Analyse :

Substance : 0,179 ; CO^2 0,549 ; $\text{H}^2 \text{O}$ 0,0965.

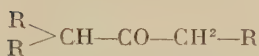
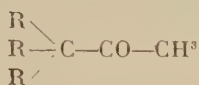
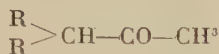
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{21} \text{H}^{16} \text{O}^2$
C %	83,64	84
H %	5,99	5,33

VII. — Conclusions

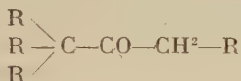
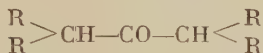
Dans ce chapitre nous avons montré :

1° Qu'en série aliphatique, toutes les cétones saturées peuvent être condensées si, au voisinage immédiat de la fonction, il existe, au moins, trois atomes d'hydrogène ;

nous avons, en effet, obtenu les cétoles des formes suivantes :



Par contre, les cétones des formes :



ne fournissent que des traces de produits de condensation.

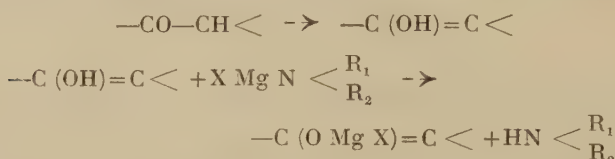
2° Que les cétones cyclaniques intranucléaires, comme la cyclopentanone et la cyclohexanone, sont condensables en cétoles.

Une étude reste évidemment à faire sur des cétones cyclaniques substituées, mais le résultat n'est guère douteux.

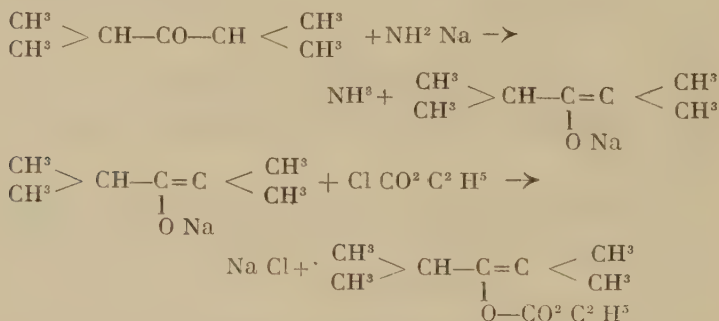
3° Que l'acétophénone fournit également un cétole ; il est vraisemblable que si le $-\text{CO}-$ s'éloigne davantage du noyau, la cétone, se rapprochant davantage des cétones aliphatiques, obéira aux mêmes règles.

4° Que les aminomagnésiens permettent de réaliser avantageusement certaines condensations mixtes.

Pour expliquer la non-formation des cétoles des cétones aliphatiques du 2^e groupe, on peut sans doute admettre une réaction entre les formes énoliques et les composés aminomagnésiens, réaction qui donnerait l'énolate magnésien mixte et l'amine libre :

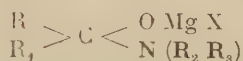


A l'appui de cette hypothèse nous pouvons invoquer les travaux de Haller et Bauer (53) ; ces savants ont montré, sur un certain nombre de cétones, en particulier sur la di-isopropylcétone, que l'action de l'amidure de sodium, suivie de celle du chlorocarbonate d'éthyle, conduisait à un ester éthylcarbonique de la forme énolique :



Si on admet que les aminomagnésiens agissent comme énoisants, il y a lieu de penser que cette action se produit plus ou moins dans tous les cas ; cela explique pourquoi le rendement n'a jamais dépassé 80 % et pourquoi l'on retrouve une certaine portion de cétone non condensée.

Enfin, si les condensations mixtes entre des cétones du type de la fluorénone d'une part, et des cétones non condensables sur elles-mêmes, comme l'éthyl-tert. butyl-cétone, d'autre part, sont réalisables, on peut aussi l'expliquer, du fait que, dans la première phase de la condensation, l'aminomagnésien est engagé sous forme d'un complexe

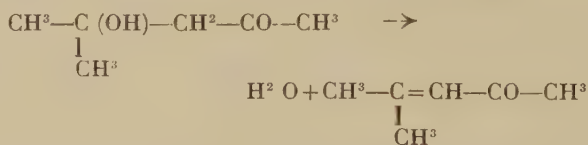


ce complexe, qui n'a sans doute pas de propriétés éno-lisantes, vis-à-vis des cétones que l'on ajoute dans la deuxième phase, peut alors réagir sur toutes les cétones qui possèdent, au moins, un atome d'hydrogène au voisinage immédiat du carbonyle, en donnant le cétolate magnésien mixte.

CHAPITRE IV

**Cétones éthyléniques résultant de la déshydratation
de certains des cétoles précédents ou de la condensation,
par l'acide bromhydrique, des cétones correspondantes**

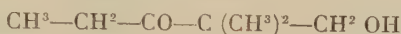
La déshydratation des β -hydroxy-cétones et, plus spécialement, des cétoles résultant de la condensation des cétones sur elles-mêmes, a déjà été étudiée à plusieurs reprises. C'est ainsi que le diacétone-alcool, distillé en présence de différents agents acides, conduit parfois avec d'excellents rendements à l'oxyde de mésityle :



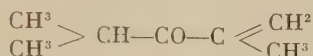
D'après R. Locquin (1), c'est l'acide oxalique, employé en faible proportion, qui donne les meilleurs rendements.

V. Grignard et M. Fluchaire (2) déshydratent également par l'acide oxalique les cétoles, obtenus par condensation des méthylcétones aliphatiques $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ au moyen des alcoolates magnésiens mixtes. Ces auteurs montrent, en outre, que les alcalis coupent leurs cétoles en deux molécules de cétones initiales, alors que

Blaise et Herman (54) avaient réussi à déshydrater par les alcalis une β -hydroxycétone, très spéciale il est vrai, la diméthyl-4-4 pentanol-5 one-3 :



la déshydratation étant précédée, d'après les auteurs, d'une transposition, car ils obtenaient la cétone éthylénique suivante :



C'est par distillation en présence de traces d'iode, suivant la méthode de Hibbert (55), que nous avons déshydraté quelques-uns de nos cétoles dérivés des cétones aliphatiques et cyclaniques ; les rendements en cétones éthyléniques atteignent 50 à 80 % de la théorie ; le déficit est dû à la scission des cétoles en deux molécules cétoniques.

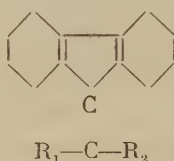
Pour déshydrater les cétoles mixtes dérivés de la benzophénone ou de la fluorénone, nous avons trouvé que l'acide formique concentré (96 %) était excellent.

Certaines des cétones éthyléniques ainsi obtenues ont été comparées à celles formées par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique sur les cétones ayant engendré les cétoles soumis à la déshydratation. Ceci nous a procuré l'occasion d'expérimenter notre méthode aux acides halogénés sur des cétones que nous n'avions pas étudiées lors de notre premier travail ; nous avons pu ainsi apporter une nouvelle confirmation aux règles énoncées par V. Grignard et nous-même (3).

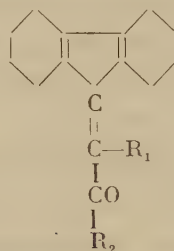
Les cétones éthyléniques que nous avons obtenues sont toutes liquides, sauf celles provenant des cétoles de la benzophénone ou de la fluorénone.

Elles sont généralement incolores lorsqu'elles sont fraîchement distillées, mais elles jaunissent assez rapidement.

De la déshydratation des cétoles mixtes de la fluorénone, nous espérons obtenir des cétones diversement colorées. En effet, on sait d'après les travaux d'un certain nombre d'auteurs et plus particulièrement de Thiele, de Grignard et Courtot (56) que les dibenzofulvènes :



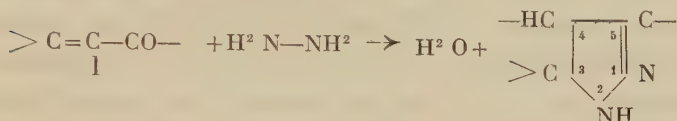
sont des carbures généralement colorés. En ajoutant à une molécule déjà colorée, un chromophore comme la fonction cétone, on pouvait espérer renforcer la couleur. En fait, les cétones éthyléniques de la forme :



que nous avons préparées sont toutes plus ou moins jaunes.

Les cétones éthyléniques, aliphatiques ou cyclaniques, n'ont pas toujours pu être caractérisées par des oximes ou des semicarbazones cristallisées ; ceci nous a conduit parfois à la préparation de pyrazolines et de phényl-carbamylpyrazolines.

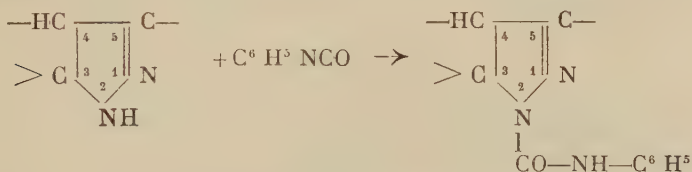
Les pyrazolines peuvent, en effet, être obtenues d'après les travaux de Curtius (57), par action de l'hydrazine, ou de certaines hydrazines substituées, sur les cétones α -éthyléniques :



Récemment, R. Locquin et Heilman (58) ont décrit quelques pyrazolines, en particulier des triacetyl-3-4-5 pyrazolines, en vue de caractériser certaines cétones α -éthyléniques et de reconnaître la nature de leur isomérisation.

Si nos cétones éthyléniques fournissent des pyrazolines, cela précisera la position α de la double liaison.

Les pyrazolines obtenues étant toutes des liquides sirupeux, leur transformation en espèces cristallisées a été réalisée, dans certains cas, au moyen de l'isocyanate de phényle qui conduit, ainsi que Maire (59) l'a montré, à des phénylcarbamyl-2 pyrazolines (*) souvent cristallisées :



(*) Nous avons adopté la nomenclature préconisée par V. Grignard dans le Traité de chimie organique qui va paraître sous sa direction ; le n° 1 est donné à l'hétéro-atome intranucléaire de valence maximum et, s'il y en a plusieurs, à celui qui échange dans le cycle le maximum de valences. Jusque-là, le n° 1 avait été attribué, dans les pyrazolines, à l'atome d'azote qui porte le n° 2 dans la nouvelle nomenclature.

La préparation des pyrazolines a été effectuée suivant les indications de Locquin et Heilmann (58) : on dissout l'hydrate d'hydrazine à 50 %, employé en excès, dans le même poids d'alcool méthylique pur ; on ajoute ensuite la cétone en solution, elle aussi, dans son poids d'alcool méthylique ; il y a généralement dégagement de chaleur et l'on termine la réaction par un chauffage au bain-marie, à 60°, pendant une heure ou deux. Après refroidissement et traitement par une solution de carbonate de potasse à 40 %, on épuise à l'éther ; la solution étherée est séchée sur carbonate de potasse, l'éther est chassé et le résidu est distillé immédiatement, sous pression réduite, avec rentrée d'hydrogène.

Comme les auteurs précédents l'ont montré, les pyrazolines sont très facilement oxydables ; abandonnées à l'air, elles jaunissent et l'on observe un dégagement d'azote au sein du liquide. Dans tous les cas nous avons pu les analyser et déterminer les constantes physiques. Pour calculer les réfractions moléculaires nous avons utilisé la valeur 5,78 trouvée par von Auwers (60) pour l'enchaînement :



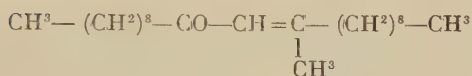
Dans beaucoup de cas nous avons constaté une exaltation de la réfraction moléculaire.

La préparation des phénylcarbamyldpyrazolines se réalise comme suit : on dissout la pyrazoline dans deux fois son poids d'éther anhydre, l'isocyanate également, puis on ajoute, peu à peu, la seconde solution à la première ; la réaction est généralement vive ; on bouche ensuite le récipient et l'on abandonne pendant 48 heures. Le

plus souvent le dérivé phénylcarbamylé est très soluble dans l'éther et seule, une petite quantité de substance blanche précipite (diphénylurée très probablement). On filtre la solution étherée, puis on l'abandonne à l'évaporation spontanée ; on reprend ensuite la masse cristalline par un peu d'éther de pétrole léger, on essore et l'on purifie par cristallisation dans un solvant approprié.

Description de quelques cétones éthyléniques

Méthyl-12 henéicosène-11 one-10



La distillation, sous pression réduite, du cétol de condensation de la méthylnonylcétone, donne la cétone éthylénique presque pure, mais il est préférable de faire cette même distillation en présence d'un peu d'iode : rendement 85 %.

Cette énone est un liquide incolore, visqueux, très peu odorant, bouillant à 221°-224°, sous 15 mm.

Analyse :

Substance : 0,176 ; CO₂ 0,527 ; H² O 0,209.

	Trouvé	Calculé pour C ²² H ⁴² O
C %	81,66	81,98
H %	13,19	13,04

n_D^{49} : 1,4611 ; d_4^{19} : 0,848.

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : } 104,24 \\ \text{calculé : } 103,34 \end{array} \right.$

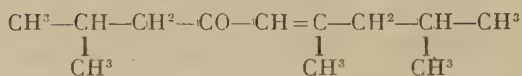
La semicarbazone n'a pu être obtenue à l'état cristallisé.

Remarquons que cette cétone a déjà été préparée par Thoms et Mannich (61) et par nous-même (62) au moyen de l'acide chlorhydrique ; les constantes du composé que nous avons obtenu étaient les suivantes :

$$E_{11} : 211^{\circ}\text{--}213^{\circ} ; n_D^{44} : 1,4637 ; d_4^{44} : 0,854.$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : } 103,98 \\ \text{calculé : } 103,34 \end{array} \right.$$

Triméthyl-2-6-8 nonène-5 one-4



Lorsque l'on condense la méthylisobutylcétone par le dérivé bromomagnésien de la méthylaniline, puis qu'on déshydrate le cétole brut, non rectifié, on obtient cette cétone avec un rendement de 50 % de la théorie.

Elle se présente comme un liquide odorant, très légèrement coloré en jaune, bouillant à 117°-119°, sous 24 mm.

Analyse :

Substance : 0,210 ; CO² 0,608 ; H² O 0,2295.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O
C %	78,96	79,12
H %	12,14	12,08

$$n_D^{21,5} : 1,4480 ; d_{21,5} : 0,836$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : } 58,28 \\ \text{calculé : } 57,16 \end{array} \right.$$

La semicarbazone n'a pu être obtenue à l'état cristallisé.

Cette énone a été antérieurement obtenue par Bodroux et Taboury (63) au moyen du carbure de calcium, par

Analyse :

Substance : 0,201 ; CO² 0,5405 ; H² O 0,2205.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ N ²
C %	73,33	73,47
H %	12,19	12,24

$n_D^{24} : 1,4617$; $d_4^{24} : 0,867$

R. M. { observé : 62,11
calculé : 61,19

La pyrazoline obtenue à partir de la cétone de *condensation chlorhydrique*, est un liquide visqueux, incolore, bouillant à 129°-131°, sous 19 mm., rendement 76 %.

Analyse :

Substance : 0,198 ; CO² 0,5335 ; H² O : 0,2195.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁴ N ²
C %	73,48	73,47
H %	12,31	12,24

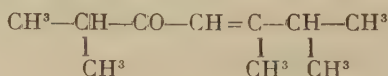
$n_D^{24} : 1,4614$; $d_4^{24} : 0,868$

R. M. { observé : 62,00
calculé : 61,19

Les dérivés phénylcarbamylys, dans les deux cas, n'ont pas cristallisé.

Nous voyons donc que la similitude se poursuit chez les pyrazolines et nous pouvons conclure que la déshydratation du cétole obtenu par condensation aminomagnésienne de la méthylisobutylcétone et la condensation chlorhydrique de cette même cétone, conduisent à une seule cétone α-éthylénique.

Triméthyl-2.5-6 heptène-4 one-3



Le cétol de condensation de la méthylisopropylcétone, distillé en présence d'iode, sous la pression normale, fournit cette cétone éthyénique avec un excellent rendement : 75 %.

Elle constitue un liquide incolore, à odeur peu agréable, bouillant à 188°-190° (non corr.), sous 750 mm.

Analyse :

Substance : 0,198 ; CO² 0,564 ; H² O 0,211.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	77,7	77,92
H %	11,85	11,68

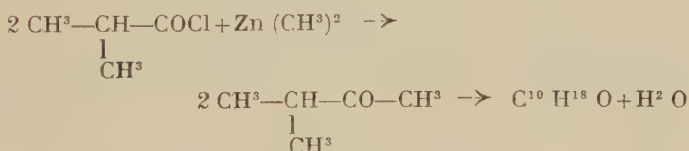
n_D^{40} : 1,4470 ; d_{40}^{40} : 0,855

R. M. { observé : 48,13
 { calculé : 47,92

Notons que le point d'ébullition et la densité sont assez concordants avec les données de Pawlow (65) qui indique :

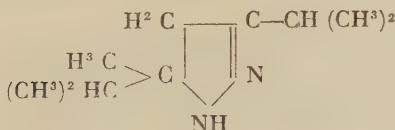
E : 189°-191° et d_{20} : 0,855

pour un produit obtenu à partir du chlorure d'isobutyryle et du zinc-méthyle :



La semicarbazone n'a pu être obtenue.

Méthyl-3 di-isopropyl-3-5 pyrazoline



Ce liquide visqueux, incolore, bouillant à 112°-114°, sous 19 mm., a été obtenu avec un rendement de 70 %.

Analyse :

Substance : 0,214 ; CO² 0,5585 ; H² O 0,233.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ N ²
C %	71,17	71,42
H %	12,10	11,90

Phénylcarbamyl-2 méthyl-3 di-isoproyl-3-5 pyrazoline

Cristaux grenus (de l'alcool à 70 %), fondant à 103°.

Analyse :

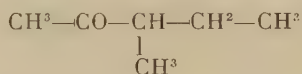
Substance : 0,185 ; N : 23,9 cmc. à 17° sous 754 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁵ O N ³
N %	14,86	14,63

Essais de condensation de la méthylisopropylcétone par les acides halogénés

1° Condensation par l'acide chlorhydrique.

En opérant selon nos indications antérieures (1), la condensation n'a pas lieu ; ceci est en accord avec les règles énoncées (1) à propos de la méthyl-sec. butyl-cétone :



cétone du même type que la méthylisopropylcétone.

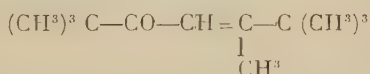
2° Condensation par l'acide bromhydrique.

Lorsqu'on traite la méthylisopropylcétone par l'acide bromhydrique, dans les conditions que nous avons déjà

précisées (1), il y a condensation, mais il est impossible d'obtenir un produit unique ; au cours de la rectification, on recueille toute une gamme de fractions entre 170° et 220°, d'où l'on ne peut isoler aucune espèce pure, même en faisant varier les conditions opératoires telles que température, nature de l'agent alcalin, etc...

Il résulte cependant de nos essais que la méthylisopropylcétone, soumise à l'action des acides halogénés, confirme les règles de la condensation : aucune action avec l'acide chlorhydrique, condensation avec l'acide bromhydrique.

Pentaméthyl-2-2-5-6-6 heptène-4 one-3



Par distillation en présence d'iode, sous pression normale, le cétol de la pinacoline fournit la cétone éthylnique, avec un rendement de 80 % ; c'est un liquide incolore à faible odeur camphrée.

Il bout à 91°, sous 17 mm., à 96°, sous 20 mm., et à 203°-204°, sous pression normale.

Analyse :

Substance : 0,184 ; CO² 0,533 ; H² O 0,204.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O
C %	79,00	79,12
H %	12,31	12,08

n_D^{32} : 1,4500 ; d_4^{23} : 0,842

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé : 57,16} \\ \text{observé : 58,10} \end{array} \right.$

La *semicarbazone* se forme très lentement ; pour l'isoler on la précipite par l'eau et l'on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole (50°-60°) ; elle fond à 118°.

Analyse :

Substance : 0,207 ; N : 31,75 cmc., à 17° sous 753 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²⁵ O N ³
N %	17,63	17,57

L'*oxime* se forme, à froid, très lentement ; précipitée par l'eau, puis recristallisée dans l'alcool méthylique dilué, elle fond à 125°.

Analyse :

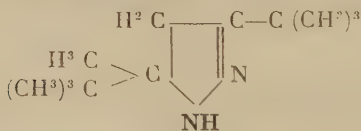
Substance : 0,303 ; N : 19,2 cmc., à 18°, sous 745 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²³ O N
N %	7,16	7,10

Remarquons que cette cétone éthylénique n'a été préparée jusqu'ici que par Tolstopiatoff (52) qui a déshydraté le cétole, obtenu en faible quantité au moyen des alcoolates magnésiens mixtes ; ce chimiste donne les constantes suivantes :

E_D : 83° ; d₂₀²⁰ : 0,8446 ; semicarbazone F. 117°-118°.

Méthyl-3 ditert.butyl-3-5 pyrazoline



Elle s'obtient avec un rendement de 75 % ; c'est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 119°-120°, sous 21 mm.

Au cours des manipulations, il se décompose assez facilement si l'on en juge par le dégagement d'azote qui se produit au sein du liquide.

$$n_D^{19} : 1,4612 ; d_4^{19} : 0,880.$$

$$\text{R. M. } \left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 61,14} \\ \text{calculé : 61,19} \end{array} \right.$$

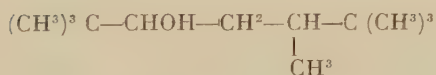
Phénylcarbamyl-2 méthyl-3 ditert.butyl-3-5 pyrazoline

Elle s'obtient très facilement ; purifiée par cristallisation dans l'alcool méthylique dilué (75 %), elle forme des cristaux grenus qui fondent à 138° ; ce point de fusion ne change pas quand on fait cristalliser dans l'éther de pétrole (60°-70°).

Analyse :

Substance : 2 ^{ms} 869 ; N : 0,325 cmc., à 24° sous 757 mm.		
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁹ ON ³
	—	—
N %	13,05	13,33

Pentaméthyl-2-2-5-6-6 heptanol.³



Cet alcool s'obtient par hydrogénation de la cétone éthylénique, au moyen du sodium et de l'alcool absolu. C'est ainsi qu'en partant de 60 g. de cétone dissous dans 750 cmc. d'alcool éthylique et traités par 60 g. de sodium, on obtient 50 g. de cet alcool secondaire.

C'est un liquide incolore, visqueux, très peu odorant, bouillant à 107°, sous 20 mm.

Analyse :

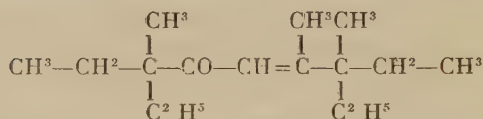
Substance : 0,218 ; CO² 0,617 ; H² O 0,277.

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²⁶ O
C %	77,18	77,41
H %	14,11	13,97

n_D^{16} : 1,4477 ; d_4^{16} : 0,845.

R. M. { observé : 58,90
calculé : 59,14

Triméthyl-3-6-7 diéthyl-3-7 nonène-5 one-4



La distillation du cétol de condensation de la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2, faite sous pression normale, en présence de traces d'iode, conduit à la cétone éthylénique avec un rendement de 80 %.

Cette énone est un liquide incolore, visqueux, faiblement odorant, qui bout à 157°-158°, sous 28 mm.

Analyse :

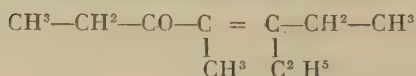
Substance : 0,195 ; CO² 0,578 ; H² O 0,221.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ³⁰ O
C %	80,83	81,00
H %	12,59	12,40

n_D^{14} : 1,4686 ; d_4^{14} : 0,875.

R. M. { observé : 76,96
calculé : 75,63

Méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3



Lorsqu'on distille le cétol de condensation de la diéthylcétone, en présence de petites quantités d'iode, sous pression normale, on constate, en même temps qu'une déshydratation, une coupure cétonique du cétol ; de ce fait, les rendements en cétone éthylénique pure ne dépassent pas 50 % de la théorie. D'autre part, nous avons constaté que si l'on effectuait la distillation en présence d'iode sous pression réduite, la déshydratation n'avait pas lieu.

La cétone éthylénique constitue un liquide incolore, à odeur peu prononcée, bouillant à 80°, sous 15 mm., à 88°, sous 20 mm., et à 187°-189°, sous la pression ordinaire.

Analyse :

Substance : 0,186 ; CO₂ 0,532 ; H² O 0,196.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	78,00	77,92
H %	11,70	11,68

n_D^{23} : 1,4450 ; d_4^{23} : 0,856.

R. M. { observé : 47,87
calculé : 47,92

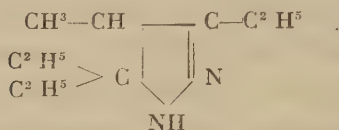
La *semicarbazone* brute est gommeuse. Après cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole, puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole et, finalement, après étuvage à 75° pendant quelques heures, on obtient des cristaux fondant à 108°-109°.

Analyse :

Substance : 3 mg 116 ; N : 0,537 cmc. à 21° sous 750 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²¹ ON ³
N %	19,83	19,90

Méthyl-4 triéthyl-3-3-5 pyrazoline



La pyrazoline est un liquide incolore, visqueux, obtenu avec un rendement de 45 % ; elle bout à 121°-122°, sous 22 mm.

Analyse :

Substance : 0,186 ; CO² 0,4855 ; H² O 0,201.

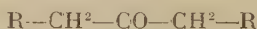
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ N ²
C %	71,18	71,42
H %	12,00	11,90

n_D^{18} : 1,4850 ; d_4^{18} : 0,910.

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 52,92} \\ \text{calculé : 51,96} \end{array} \right.$

Condensation de la diéthylcétone par l'acide bromhydrique

Nous avons montré sur la butyrone (3) que les cétones de la forme :



étaient condensables par l'acide bromhydrique sec et à froid.

Or, en 1931, Kon et Leton (66) prétendirent que la méthode ne donnait aucun produit de condensation avec la diéthylcétone.

Il était donc nécessaire de reprendre cette condensation, d'abord, pour vérifier l'affirmation des chimistes anglais précités, ensuite, pour comparer, en cas de résul-

Les faits suivants tendent à démontrer, en effet, que la chaîne de la cétone A est fermée :

Densité élevée : d_{4}^{16} 0,886.

Fixation lente de brome, donc absence de liaison éthylénique.

Formation d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ par hydrogénation, alors que normalement, on devrait obtenir un alcool $C^{10}H^{22}O$ si la cétone était aliphatique.

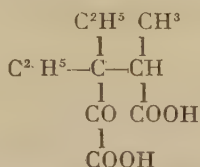
Cependant d'autres faits viennent à l'encontre de la thèse précédente, ce sont :

Formation d'un pyrazoline par action de l'hydrate d'hydrazine, fait qui prouverait que nous avons une cétone α -éthylénique.

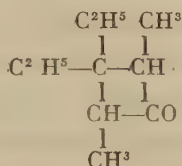
Fixation facile d'acide bromhydrique et possibilité de passer à la forme B, forme de nature bien aliphatique, par enlèvement de cet acide bromhydrique fixé.

Pour trancher la question, nous avons oxydé, soit la cétone A, soit son alcool, par le permanganate de potassium ; nous avons ainsi obtenu un diacide en C^{10} qui paraît posséder aussi une fonction cétone, car l'analyse et le poids moléculaire lui assignent la formule $C^{10}H^{16}O^5$.

Le manque de matière ne nous a pas permis d'établir la constitution de ce diacide ; nous supposons qu'elle pourrait être la suivante :



Ce qui nous donnerait pour la cétone initiale :



Mais si nous comparons nos résultats avec ceux de nos devanciers, nous constatons que la condensation de la diéthylcétone a mis en désaccord plusieurs chimistes.

Franke et Köhler (27) ont fait agir les agents alcalins et plus spécialement l'éthylate de sodium, sur la diéthylcétone; ils obtinrent un produit impur, bouillant vers 247°, sous la pression ordinaire et semblant résulter d'une réaction anormale.

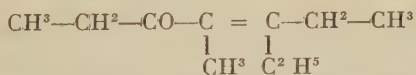
Ekeley et Carpenter (67) condensèrent également par l'éthylate de sodium et formèrent toute une gamme de produits, parmi lesquels une cétone éthylénique $C^{18}H^{18}O$ (faible rendement) ayant les constantes suivantes :

$$E_{20} : 98^{\circ}\text{-}102^{\circ}; d_4^{20} : 0,8535 ; n_D^{20} : 1,4501; R. M. \text{ observé} : 48,56$$

Grignard et Fluchaire (2) ont déshydraté, au moyen de l'acide oxalique, le cétol obtenu en condensant la diéthylcétone par les alcoolates magnésiens mixtes; ils obtinrent ainsi un liquide jaunâtre, d'odeur faible, bouillant à 92°, sous 14 mm.

$$d_{17} : 0,8515 ; n_D^{17} : 1,4519 ; R. M. : \text{observé } 48,68.$$

et ils lui assignèrent comme Ekeley et Carpenter, la constitution de la *méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3* :



Plus récemment, Kon et Leton (68), étudiant la condensation de la diéthylcétone, ont signalé les faits suivants :

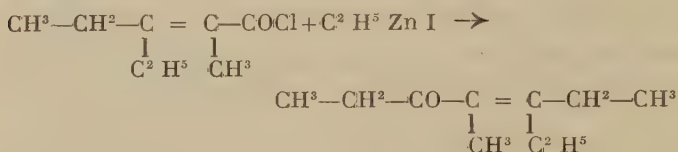
a) la condensation par l'éthylate de sodium conduit

à un composé cyclique $C^{11} H^{18} O$, bouillant à 124° - 128° sous 12-18 mm. :

$$d_{40}^{20} : 0,9312 ; n_D^{20} : 1,48917$$

b) la condensation par l'acide bromhydrique, méthode de Grignard et Colonge, ne donne pas de résultat (*) ;

c) en traitant le chlorure de l'acide α -méthyl β - β diéthylacrylique par l'iodure de zinc-éthyle, il se fait la *méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3* :

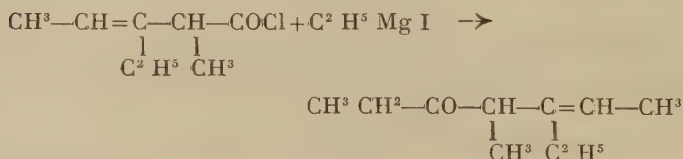


Cette cétone a les constantes suivantes :

$$E_{10} : 80^{\circ} ; d_{40}^{19} : 0,86218 ; n_D^{19} : 1,45453 ; R. M. \text{ observé} : 48,45$$

et sa semicarbazone fond à 153° ;

d) l'action du chlorure de l' α -méthyl β -éthyl β -penténoïque sur l'iodure d'éthylmagnésium, conduit à la *méthyl-4 éthyl-5 heptène-5 one-3* :



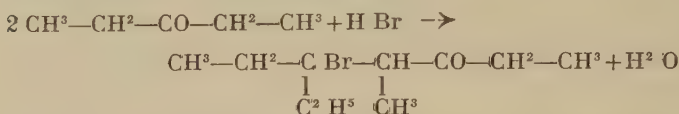
Cette cétone a les constantes suivantes :

$$E_{10} : 74^{\circ} ; d_{40}^{21} : 0,8564 ; n_D^{21} : 1,44522 ; R. M. \text{ observé} : 47,96$$

et sa semicarbazone fond à 109° ;

(*) Nous avons montré que cela est inexact.

l'acidité de cette dernière on déduit, approximativement, la quantité d'acide bromhydrique combiné dans la couche cétonique. Le dérivé bromé formé intermédiairement paraît assez stable, mais nous n'avons cependant pas pu le distiller sous 15 mm. de pression ; on peut admettre qu'il se forme d'après l'équation :



Pour passer de ce dérivé bromé à la cétone éthylénique nous avons utilisé soit la potasse alcoolique, soit l'eau et le carbonate de chaux, soit encore la pyridine.

Les quantités de réactifs alcalins à employer sont calculées d'après la quantité d'acide bromhydrique combiné trouvée précédemment.

a) Enlèvement de l'acide bromhydrique par la potasse alcoolique (*).

On mélange le produit cétonique avec la potasse alcoolique dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; la quantité de chaleur dégagée suffit pour porter le liquide à un commencement d'ébullition, tandis qu'il se dépose abondamment du bromure de potassium ; on termine par un chauffage au bain-marie ; on traite ensuite par l'eau, on décante, on sèche sur carbonate de potasse et l'on rectifie sous pression réduite. On obtient d'abord de la diéthylcétone non transformée, puis la cétone éthylénique ; le résidu est peu important.

En partant de 344 g. de diéthylcétone, on obtient ainsi

(*) Nous avons aussi utilisé l'éthylate de sodium en solution alcoolique ; les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la potasse alcoolique.

180 g. de cétone de condensation bouillant à 83°-88°, sous 16 mm.

L'action de la semicarbazide sur ce produit a montré qu'il était constitué par deux cétones isomères.

Action de la semicarbazide. — On dissout 45 g. d'acétate de sodium anhydre et 55 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 200 cmc. d'eau ; on ajoute 73 g. de la fraction précédente et 325 cmc. d'alcool éthylique à 94 % ; la solution obtenue est limpide. Déjà, après une demi-heure de repos, des cristaux apparaissent ; après 48 heures, le précipité est séparé, il est lavé avec 125 cmc. d'eau et il est séché à 80°. Poids 52 g. ; point de fusion 148° ; nous le nommerons semicarbazone A.

Les eaux de lavage sont réunies aux eaux-mères avec encore 700 cmc. d'eau ; ceci provoque la précipitation d'un produit gommeux qu'on abandonne encore pendant 48 heures ; on essore, on lave à l'eau et l'on sèche à 80° ; poids 34 g. ; point de fusion 98° ; nous appelons ce produit semicarbazone B. (*).

Par concentration sous pression réduite, les eaux-mères n'abandonnent aucun produit intéressant.

b) Enlèvement de l'acide bromhydrique par l'eau et le carbonate de chaux.

On chauffe, à reflux, la couche cétonique bromée, provenant d'une opération faite sur 172 g. de diéthylcétone, avec 200 cmc. d'eau et un petit excès de carbonate de chaux précipité. Il est bon, au début, de modérer le chauffage car l'effervescence peut devenir brutale et cau-

(*) Ces points de fusion ont été remontés, après purification, respectivement à 159° et à 108°-109°.

ser quelques pertes. Après deux heures et demie de douce ébullition, on constate qu'il n'y a plus dégagement de gaz carbonique. On décante, on lave à l'eau et l'on sèche sur sulfate de sodium. Par rectification, sous pression réduite, on obtient d'abord de la diéthylcétone, puis la cétone éthylénique, enfin un faible résidu. La cétone éthylénique bout à 89°-94°, sous 20 mm., et pèse 85 g.

L'action de la semicarbazide sur ce produit montre qu'il ne contient qu'une seule espèce chimique.

Action de la semicarbazide. — On dissout 9 g. d'acétate de soude et 11 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 40 cmc. d'eau ; on ajoute 14 g. de cétone et 80 cmc. d'alcool éthylique. On abandonne pendant 24 heures en vase fermé, il n'y a pas de précipitation ; on verse alors dans un cristalliseur et on laisse réduire lentement de moitié le volume de la solution ; on ajoute ensuite 120 cmc. d'eau ; la semicarbazone précipitée est recueillie, lavée à l'eau et séchée à 70° ; poids 17 g. (théorie 19 g.) ; point de fusion 102°-104° et 108° après purification ; c'est la semicarbazone B et l'on peut conclure que nous n'avons obtenu que la cétone B.

c) Enlèvement de l'acide bromhydrique par la pyridine.

Le produit cétonique bromé est additionné d'une quantité de pyridine pure, en excès sur la quantité théorique (1,5 fois) ; on chauffe ensuite le mélange, à reflux, au bain-marie, pendant environ six heures ; un dépôt cristallin de bromhydrate de pyridine se forme progressivement. Après traitement par l'eau, séchage sur carbonate de potasse et rectification, on obtient une fraction bouil-

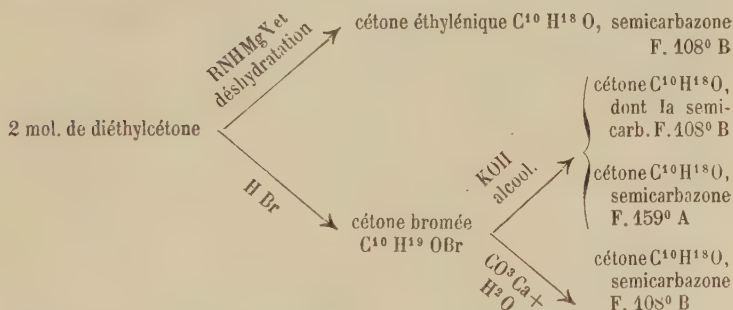
lant à 91°-92°, sous 20 mm.; le rendement est identique à celui de l'opération précédente.

L'action de la semicarbazide sur le produit ainsi obtenu a donné une seule semicarbazone qui, brute, fond vers 100° et à 108°, après purification.

Le traitement par la pyridine donne donc la même cétone B que le traitement à l'eau et au carbonate de chaux.

En résumé :

Lorsque l'on condense la diéthylcétone par l'acide bromhydrique sec, on obtient, suivant l'agent alcalin utilisé pour enlever l'acide fixé, soit un mélange de deux cétones, soit une seule cétone ; dans ce dernier cas, le produit est identique à celui obtenu par déshydratation du céto.



Purification et analyses des semicarbazones.

Semicarbazone A. — Après cristallisation dans l'alcool éthylique dilué (50 %), elle fond à 159°.

Analyse :

Substance : 0,186 ; N : 32,6 cmc. à 15° sous 746 mm.

Trouvé Calculé pour C¹¹ H²¹ ON³

N %	20,13	19,90
-----	-------	-------

Semicarbazone B. — Les produits obtenus par les procédés au carbonate de chaux et à la pyridine ont été recristallisés, séparément, dans l'alcool méthylique à 50 % ; ils fondent à 109° ; le mélange des deux fond encore à 108°-109° ; enfin, le mélange de l'un avec la semicarbazone de la cétone éthylénique, provenant de la déshydratation du cétole, fond aussi à 108°-109°.

Analyse :

Substance : 0,154 ; N : 25,7 cmc. à 21° sous 748 mm.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{21}ON^3$
N %	20,02	19,90

Cétones régénérées des semicarbazones précédentes.

Les semicarbazones sont hydrolysées par une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 %, puis les cétones sont entraînées à la vapeur d'eau et finalement séchées sur sulfate de sodium avant d'être rectifiées.

Cétone A. — Liquide incolore, d'odeur camphrée ; ses points d'ébullition sont les suivants : 81°-83° sous 12 mm., 86°-88° sous 16 mm., 88°-89° sous 17 mm., 90°-91° sous 18 mm.

Analyse :

Substance : 0,177 ; CO^2 0,504 ; H^2O 0,188.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$
C %	77,65	77,92
H %	11,80	11,68

Pour deux préparations nous avons trouvé les constantes physiques suivantes :

I. — n_D^{16} : 1,4486 ; d_4^{16} : 0,886.

II. — n_D^{17} : 1,4482 ; d_4^{17} : 0,883.

R. M.	{ observé {	I	46,60
		II	46,75
	{ calculé {	pour cétone éthylénique aliphatique.	47,92
		pour cétone cyclanique	46,20

Cétone B. — Elle bout à 74°-76°, sous 11 mm., et à 82°-84°, sous 16 mm.; c'est un liquide incolore, d'odeur agréable :

Analyse :

Substance : 0,182 ; CO² 0,5185 ; H² O 0,193.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	77,69	77,92
H %	11,78	11,68

n_D^{17} : 1,4502 ; d_4^{17} : 0,866.

R. M. { observé : 47,80
calculé : 47,92

Notons que les cétones pures ainsi obtenues, traitées par la semicarbazide, ne donnent qu'une semicarbazone, fondant respectivement à 159° pour A et à 108°-109° pour B.

Action du brome sur les cétones A et B.

La cétone A ne réagit que lentement sur l'eau de brome, en donnant un liquide huileux, plus dense que l'eau, coloré en jaune par le brome qui s'y dissout.

La cétone B, au contraire, décolore rapidement l'eau de brome en donnant une huile brune qui paraît se décomposer peu à peu, comme le font, en général, toutes les cétones aliphatiques α - β - di-bromées.

Action de l'hydrazine.

Les deux cétones fournissent des produits ayant les

propriétés des pyrazolines, ce qui semble prouver que les deux cétones sont α -éthyléniques.

Pyrazoline A. — La technique habituelle fournit, avec un rendement de 70 %, un liquide sirupeux, incolore, se décomposant lentement à l'air ; il bout à 134°-135°, sous 22 mm.

Analyse :

Substance : 0,191 ; CO₂ 0,499 ; H² O 0,207.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ N ²
C %	71,25	71,42
H %	12,04	11,90

n_D^{17} : 1,4883 ; d_4^{17} : 0,919.

R. M. { observé : 52,69
calculé : 51,97

Le dérivé phénylcarbamylé s'obtient très facilement ; purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, il fond à 162°.

Analyse :

Substance : 0,206 . N : 26,5 cmc. à 12°5 sous 747 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁵ O N ³
N %	14,96	14,63

Pyrazoline B. — Elle s'obtient avec un rendement de 50 % ; c'est un liquide incolore, visqueux, bouillant à 121°-122°, sous 22 mm.

Analyse :

Substance : 0,201 ; CO₂ 0,525 ; H² O 0,219.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ N ²
C %	71,23	71,42
H %	12,10	11,90

n_D^{18} : 1,4841 ; d_4^{18} : 0,908.

R. M. { observé : 52,95
calculé : 51,97

Nous constatons que ces propriétés physiques sont sensiblement les mêmes que celles de la pyrazoline obtenue à partir de la cétone éthylénique de déshydratation du céto.

Le *dérivé phénylcarbamylé*, purifié par cristallisation dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole, fond à 119°.

Analyse :

Substance : 0,2885 ; N : 36,25 cmc. à 12°5 sous 756 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁵ O N ³
N %	14,79	14,63

Réduction des cétones par le sodium et l'alcool absolu.

Quand on traite 25 g. de *cétone A*, dissous dans 375 cmc. d'alcool absolu, par 30 g. de sodium, on obtient, après traitement habituel, un liquide incolore sirupeux, à odeur camphrée, bouillant à 102°-104°, sous 14 mm.

Analyse :

Substance : 0,185 ; CO² 0,520 ; H² O 0,217.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O
C %	76,65	76,92	75,95
H %	13,03	12,82	13,92

Nous sommes donc en présence d'un alcool en C¹⁰H²⁰O ; ses constantes physiques sont :

n_D^{17} : 1,4582 ; d_4^{17} : 0,891.

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{observé : 47,78} \\ \text{calculé : 47,70} \end{array} \right.$

La *phényluréthane* s'obtient très facilement ; purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole (50°-60°) et

après étuvage à 55° pendant quelques heures, elle forme des aiguilles feutrées fondant à 96°.

Analyse :

Substance : 3 ^{mg} 050 ; N : 0,143 cmc. à 23° sous 757 mm.

Substance : 4 ^{mg} 841 ; CO² 13 ^{mg} 160 ; H² O 3 ^{mg} 910.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁵ O ² N
C %	74,13	74,18
H %	8,97	9,09
N %	5,26	5,09

La *cétone B* conduit par réduction à un liquide incolore plus fluide que l'alcool A, d'odeur également camphrée, bouillant à 86°-88°, sous 14 mm.

Analyse :

Substance : 0,183 ; CO² 0,509 ; H² O 0,228.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O
C %	75,85	75,95
H %	13,84	13,92

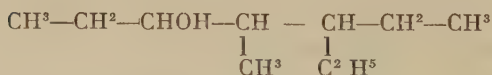
n_D^{17} : 1,4565 ; d_4^{17} : 0,865.

R. M. { observé : 49,70
calculé : 49,90

La phényluréthane n'a pu être obtenue.

Cet alcool B serait vraisemblablement le

Méthyl-4 éthyl-5 heptanol-3



Essais d'isomérisation des cétones A et B.

Les conditions d'obtention des cétones A et B ont montré que l'élimination de l'acide bromhydrique pouvait se faire de deux manières différentes et que le sens de cette

élimination était lié à la nature des agents alcalins employés. L'isomérisation apparaissait donc comme réalisable s'il était possible de revenir de chaque cétone au type cétol (dérivé bromé) intermédiaire.

En fait, nous avons pu passer soit de A à B, soit de B à A.

1° Par fixation, puis enlèvement, d'acide bromhydrique.

On dissout 8 g. d'acide bromhydrique sec dans 15 g. de chacune des cétones refroidies ; on abandonne pendant quelques heures ; on traite ensuite par l'eau, puis par l'eau et le carbonate de chaux dans le cas de la cétone A, par la potasse alcoolique dans le cas de la cétone B. Les cétones régénérées sont alors transformées en semicarbazones.

Avec la cétone A, on obtient uniquement la semicarbazone B, fondant à 109°.

Avec la cétone B, on obtient une quantité importante de semicarbazone A, fondant à 159°, à côté de la semicarbazone B, fondant à 109°.

Il y a donc eu isomérisation dans les deux cas.

2° Par chauffage en présence d'iode.

Quinze grammes de chacune des cétones sont chauffés, pendant trois heures, à l'ébullition, en présence de un décigramme d'iode. A froid, l'iode se dissout puis, dès le début du chauffage, les solutions se décolorent ; après traitement par l'eau et par des solutions de thio-sulfate de sodium, on transforme les cétones en semicarbazones.

La marche de l'isomérisation est suivie également par

les variations des densités, avant et après chauffage ; nous avons ainsi obtenu :

	A	B
Avant chauffage d_{4}^{20}	0,892	0,868
Après chauffage d_{4}^{20}	0,872	0,869

Les semicarbazones ont été péniblement isolées ; cependant, une petite quantité, fondant vers 106° , a pu être obtenue à partir de la cétone A, tandis que la cétone B n'a donné que la semicarbazone fondant à 108° - 109° .

On en conclut, après avoir constaté l'abaissement de la densité et la formation de semicarbazone B à partir de la cétone A, qu'il y a eu passage de A à B, mais qu'il n'y a pas eu isomérisation de B en A.

Oxydation permanganique des cétones A et B.

Cétone A. — Cette oxydation a été réalisée soit sur la cétone elle-même, soit sur l'alcool $C^{10}H^{20}O$; dans les deux cas, les résultats sont identiques.

C'est ainsi que 26 g. de cétone sont placés avec 800 cmc. d'eau et 20 qmc. de lessive de soude à 30 %, dans un récipient cylindrique muni d'un agitateur mécanique ; on ajoute peu à peu du permanganate de potassium finement pulvérisé jusqu'à persistance d'une coloration rose du milieu réactionnel, la température ne dépassant pas 25° . Après séparation du bioxyde de manganèse, lavage de celui-ci et essorage, on acidule le filtrat par de l'acide chlorhydrique ; le liquide laiteux obtenu est extrait par l'éther, les solutions éthérées sont séchées sur sulfate de sodium et distillées ; après départ de l'éther, il reste un produit huileux, acide qui, rectifié sous 12 mm., donne d'abord une fraction de tête peu importante,

puis il y a décomposition avec formation d'eau et de fumées blanches ; le produit principal n'est donc pas distillable. Ce qui reste dans le ballon est alors repris par une liqueur de soude diluée, la partie insoluble, très peu importante, est extraite par l'éther et l'acide est reprécipité par l'acide chlorhydrique ; il est rassemblé, à nouveau, par un peu d'éther ; après dessiccation et étuvage, on obtient une masse vitreuse incolore. Cette dernière malaxée avec de l'éther de pétrole (40°-50°), cristallise peu à peu. Le produit solide brut fond à 110°, puis à 122° après purification dans le benzène et étuvage.

Ce composé est très soluble dans l'eau et dans l'éther, peu dans le benzène froid, et insoluble dans l'éther de pétrole léger.

Analyse :

Substance : 4 ^{mg} 813 ; CO² 9 ^{mg} 855 ; H² O 3 ^{mg} 210.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁵
	—	—
C %	55,84	55,55
H %	7,41	7,40

L'*acidité* de cette substance, déterminée au moyen d'une liqueur de soude, a donné :

Substance : 0,505 ; NaOH N/5 : 22,5 cmc.

Comme la formule en O⁵ ne permet d'envisager qu'un diacide, nous pouvons déduire le poids moléculaire de celui-ci, ce qui donne :

$$\frac{0,505 \times 5000 \times 2}{22,5} = 224$$

Le *sel d'argent* a été obtenu en traitant la solution neutre du sel sodique par une solution de nitrate d'ar-

gent légèrement acide. Après lavage et séchage, la calcination conduit aux teneurs suivantes en argent :

- I. — Substance : 1,128 ; Ag : 0,563 ; Ag % : 49,91
 II. — Substance : 0,7525 ; Ag : 0,3725 ; Ag % : 49,63
 Calculé pour $C^{10} H^{14} O^5 Ag^2$ Ag % : 50,2

La méthode acidimétrique et la méthode aux sels d'argent donnent donc les valeurs suivantes pour le *poids moléculaire* :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10} H^{16} O^5$
Par acidimétrie	224	216
Par le sel d'argent.....	218 et 220	

Cétone B. — On opère de la même façon que pour la cétone A et l'on constate que l'oxydation de 30 g. de cétone exige 125 g. de permanganate de potassium, soit deux fois plus environ que pour la cétone A. Après séparation et lavage du bioxyde de manganèse, le filtrat est distillé, car on constate qu'il possède une odeur cétonique. On obtient ainsi :

Un distillat D, volume 50 cmc.

Un résidu R, volume 1 litre

Le distillat D est formé d'une couche aqueuse et d'une couche plus légère à forte odeur de cétone ; on traite le tout par le chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium ; presque instantanément, une semicarbazone précipite ; on laisse reposer une journée, puis on essore et sèche ; poids 12 g. ; point de fusion 130°. Après cristallisation dans le benzène et étuvage à 80°, on obtient des écailles brillantes fondant à 136°, point de fusion qui ne varie plus.

Analyse :

Substance : 0,172 ; N : 46,2 cmc. à 25° sous 750 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ¹³ O N ³
N %	29,54	29,37

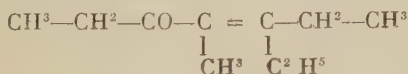
L'analyse d'une part et, d'autre part, le point de fusion, concordant sensiblement avec celui de 139° donné par Diltney (69), par Mannich et Zernik (70), de 138° donné par Michael (71), prouvent que nous avons obtenu la *semicarbazone de la diéthylcétone*.

Le résidu R a été concentré au bain-marie, traité ensuite par un excès d'acide phosphorique ; les acides organiques volatils ont été entraînés dans un courant de vapeur d'eau ; le distillat a été amené à un volume de 1.000 cmc., son acidité, exprimée en acide acétique, s'est élevée à 12 g. 6 par litre.

Le coefficient de partage des acides de ce distillat, entre l'eau et le benzène, exécuté sur 50 cmc. de chacun des liquides, est de 0,066.

Or, pour une solution d'acide acétique pur à 13 g. par litre, le coefficient est de 0,019 ; tandis que pour une solution contenant 6 g. 5 d'acide acétique pur et 7 g. 5 d'acide propionique pur, par litre, il est de 0,070.

Il est donc probable que notre distillat contient les *acides acétique et propionique*, en quantités sensiblement équimoléculaires. Cette constatation confirme, avec la formation de diéthylcétone, la constitution de la cétone B, c'est-à-dire la constitution d'une *méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3* :



Cyclopentylidène-2 cyclopentanone



Cette cétone a déjà été maintes fois préparée. Wallach (4) a utilisé soit l'éthylate de sodium, soit l'acide chlorhydrique ; il a constaté qu'il se forme aussi de la dicyclopentylidènegcyclopentanone ; la cétone qu'il obtint bout à 253°-254°, sous la pression ordinaire, et à 117°-119°, sous 12 mm.

Godchot et Taboury (72) ont employé la soude diluée, le carbure de calcium et aussi l'hydrure de calcium (8). Ils ont décrit l' α -cyclopentylidène-cyclopentanone comme un liquide bouillant à 251°-252°, sous la pression ordinaire, et à 122°-125°, sous 25 mm. Les mêmes auteurs constatent aussi la formation de cette cétone éthylénique au cours de l'électrolyse d'une solution hydroalcoolique alcaline de cyclopentanone.

Meerwein (73), en traitant la cyclopentanone par l'iode d'isopropylmagnésium, a constaté également la formation de la cétone éthylénique de duplication, bouillant à 115°-120°, sous 10 mm.

Vavon et Apchié (74), en condensant la cyclopentanone avec l'acétone ordinaire, au moyen du méthylate de sodium, ont obtenu, à côté de l' α -isopropylidène-cyclopentanone, une quantité importante d' α -cyclopentylidène-cyclopentanone, distillant à 115°-118°, sous 10 mm.

Kon et Nutland (75), reprenant la méthode de Wallach à l'éthylate de sodium, ont préparé la cyclopentylidène cyclopentanone avec un rendement de 38 % ; leur cétone bout à 135°, sous 25 mm.

Courtot et Ouperoff (31), par action du chlorure d'aluminium sur la cyclopentanone, obtiennent aussi la cétone de duplication.

Zelinsky et Schmikin (76) condensent la cyclopentanone par la potasse solide ou en solution alcoolique, leur cétone éthylénique bout à 116°-118°, sous 10 mm.

Nous avons nous-même préparé cette cétone par déshydratation du cétole de duplication de la cyclopentanone que nous avons obtenu pour la première fois et qui a été décrit plus haut. Il était intéressant de réaliser cette transformation pour comparer les résultats à ceux des auteurs précédents.

Préparation par déshydratation du cétole.

En distillant le cétole, en présence de traces d'iode, sous pression ordinaire, on obtient la cétone éthylénique avec un rendement de 70 %, soit 28 % à partir de la cyclopentanone ; mais si l'on déshydrate, de la même façon, le produit brut de la condensation, sans isoler le cétole, le rendement en cétone éthylénique est alors de 44 % à partir de la cyclopentanone.

C'est un liquide incolore, un peu visqueux, bouillant à 140°-142°, sous 29 mm.

Analyse :

Substance : 0,190 ; CO² 0,556 ; H² O 0,163.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O
C %	79,80	80
H %	9,53	9,33

n_D^{16} : 1,5212 ; d_4^{16} : 1,018

R. M. { observé : 44,88
calculé : 43,52

L'*oxime* a été purifiée, soit dans l'alcool méthylique, soit dans l'éther de pétrole (60°-70°) ; elle fond à 125° ; ce point de fusion oscille entre 122° et 128° suivant les auteurs.

Analyse :

Substance : 0,216 ; N : 16,35 cmc. à 16° sous 746 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ O N
N %	8,66	8,48

La *semicarbazone* se forme très rapidement ; brute. elle fond à 228° sur le bain de mercure ; purifiée par cristallisation dans l'alcool éthylique (75 %), elle fond à

237°-238° (non corr.) au bain de mercure,

242° au bloc Maquenne,

225° au tube capillaire (bain d'acide sulfurique), à condition de chauffer rapidement, car si le chauffage est progressif, on observe d'abord un noircissement à 200° et une fusion entre 215° et 220°.

Analyse :

Substance : 0,193 ; N : 35,1 cmc à 20° sous 748 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁷ O N ³
N %	20,47	20,29

Remarquons que cette semicarbazone a déjà été obtenue par Godchet et Taboury (loc. cit.) sous forme d'aiguilles (de l'alcool dilué) fondant à 217°, et par Kon et Nutland (loc. cit.) qui prétendent avoir isolé deux formes, l'une fondant à 223°, l'autre fondant à 207°.

Nous n'avons donc isolé qu'une forme fondant plus haut (bloc Maquenne et bain de mercure) que celles de

nos prédécesseurs et au même point (tube capillaire) que l'une des formes de Kon et Nutland.

Pour savoir si l'on devait attribuer cette différence de point de fusion au mode de préparation de la cyclopentylidènegcyclopentanone, nous avons condensé la cyclopentanone par deux autres procédés, procédés donnant, bien entendu, directement la cétone éthylénique.

Condensation de la cyclopentanone par la soude. — 32 g. de cétone sont dissous dans 140 cmc. d'eau, on ajoute 5 cmc. de lessive de soude commerciale et l'on abandonne pendant 28 heures. On constate alors qu'une couche huileuse s'est séparée ; on la rassemble par l'éther ; après traitement convenable, on obtient 13 g. de cyclopentylidènegcyclopentanone, distillant à 120°-121°, sous 12 mm. La semicarbazone fond à 237°, au bain de mercure, après cristallisation dans l'alcool dilué.

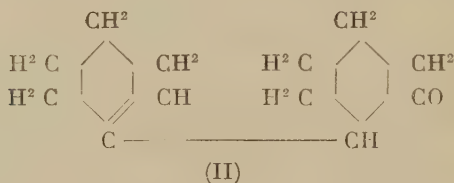
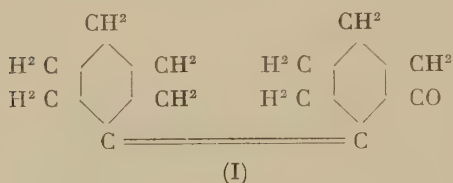
Condensation par l'acide chlorhydrique. — Pratiquée comme nous l'avons déjà indiqué pour d'autres cétones, elle fournit 12 g. de cyclopentylidène-cyclopentanone à partir de 84 g. de cyclopentanone ; le produit ainsi obtenu bout à 120-122°, sous 12 mm., et sa semicarbazone fond à 236°, au bain de mercure.

Notons que ces semicarbazones, mélangées deux à deux, fondent toujours à 236°-237°, au bain de mercure.

Il faut conclure que, quel que soit le procédé utilisé pour passer de la cyclopentanone à la cyclopentylidènegcyclopentanone, il ne se forme qu'un seul composé.

Cyclohexényl-1'-2 cyclohexanone

De même que pour la cyclopentanone, la cyclohexanone, condensée par différents réactifs, n'a toujours fourni que la cétone éthylénique, considérée d'abord comme ayant la double liaison entre les deux cycles (I), puis en β - (II) :



La constitution (II) a été démontrée d'abord par Wallach (77), puis confirmée par Kon et Nutland (78) ; c'est donc la cyclohexényl-1'-2 cyclohexanone obtenue par différents chimistes : Wallach (77), Mannich (79), Ta-boury et Godchot (80), Haller et Bauer (81) et enfin par nous-même.

Préparation par déshydratation du céto.

La distillation en présence d'iode fournit un rendement de 75 % de la théorie, soit 41 % à partir de la cyclohexanone ; c'est un liquide incolore, un peu visqueux, bouillant à 272° (non corr.), sous la pression ordinaire, et à 143°, sous 16 mm.

Analyse :

Substance : 0,188 ; CO₂ 0,555 ; H² O 0,176

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O
C %	80,5	80,9
H %	10,4	10,11

n_D^{18} : 1,5083 ; n_D^{18} : 1,002.

R. M. { observé : 52,98
calculé : 52,76

La *semicarbazone* brute fond à 170°, mais après purification dans l'acétate d'éthyle et étuvage à 80°, pendant trois heures, nous avons trouvé les points de fusion suivants :

Tube capillaire : chauffage lent, 172° ; rapide, 174° ;

Bain de mercure : 181° ;

Bloc Maquenne : 185°-186.

Or, les points de fusion donnés pour cette *semicarbazone* diffèrent considérablement : Mannich (82), 175°-177° ; Wallach (77), 179-181° ; Haller et Bauer (81), 210°-212° ; Braunn et Ritter (83), 191° ; Vavon, Anziani et Herynk (84), 189°-191° (tube capillaire) et 214° (bain de mercure) ; enfin, Kon et Nutland (78) obtiennent une forme fondant à 200°-201° et une autre forme fondant à 172°.

Analyse :

Substance : 0,1825 ; N : 28,4 cmc. à 16° sous 756 mm.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²¹ O N ³
N %	18,05	17,87

**Cétones éthyléniques provenant de la déshydratation
des cétoles mixtes dérivés de la fluorénone**

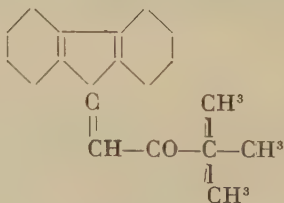
Tous les cétoles que nous avons préparés à partir de la fluorénone sont des produits cristallisés qui ne sont pas distillables sans décomposition ; aussi, pour les déshydrater, on ne pouvait songer à utiliser la méthode Hlibbert qui nous avait donné d'excellents résultats avec les cétoles aliphatiques et cyclaniques.

Après diverses tentatives nous avons trouvé que si l'on met les cétoles en solution dans l'acide formique concentré (96 %), il y a déshydratation dès qu'on élève la température ; par refroidissement et addition d'eau, la cétone éthylénique précipite.

Au contraire, si les cétoles sont dissous dans l'alcool éthylique en présence de traces d'alcalis, il y a coupure en constituants, souvent à froid et toujours par chauffage.

Nous avons obtenu les cétones éthyléniques suivantes :

Diméthyl-3-3 fluorénylidène-1 butanone-2



Le mélange de 15 g. du cétole mixte fluorénone-pinacolone et de 100 cmc. d'acide formique à 96 % est chauffé au bain-marie pendant une demi-heure ; dès le début du

chauffage une huile jaune se sépare. On traite ensuite par 400 cmc. d'eau ; on extrait à l'éther ; la solution étherée est lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et distillée. Le résidu se prend, par refroidissement, en une masse cristalline jaune ; poids 14 g.

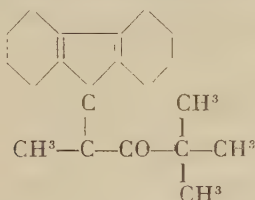
Après cristallisation dans l'alcool méthylique et étuvage, on obtient des aiguilles de couleur jaune soufre, fondant à 76°.

Analyse :

Substance : 0,183 ; CO² 0,583 ; H² O 0,1205.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁸ O
C %	86,88	87,02
H %	7,31	6,87

Diméthyl-4-4 fluorénylidène-2 pentanone-3



Quand on ajoute 4 g. du cétoï mixte de la fluorénone et de l'éthyl-tert. butylcétone, à 25 cmc. d'acide formique à 96 %, puis qu'on chauffe au bain-marie, il y a dissolution et, quelques secondes après, précipitation de la cétone éthylénique. Après le traitement par l'eau et refroidissement, on obtient une substance cristalline, presque incolore, qu'on essore, lave à l'eau, puis sèche à 60° ; poids 2,7 g., point de fusion 102°.

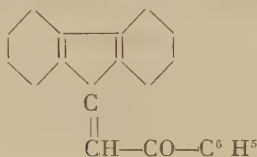
Après purification dans l'éther de pétrole (40°-50°), on obtient des écailles légèrement colorées en jaune pâle, fondant à 103°.

Analyse :

Substance : 0,174 ; CO² 0,555 ; H² O 0,117.

	Trouvé	Calculé pour C ²⁰ H ²⁰ O
C %	87,0	86,95
H %	7,47	7,24

Fluorénylidène-*w*-acétophène



Quand on chauffe, au bain-marie, 20 g. du cétol de la fluorénone et de l'acétophénone, avec 100 cmc. d'acide formique, il y a d'abord dissolution, puis, une substance cristalline jaune se sépare. Après refroidissement, on traite par 400 cmc. d'eau, on essore, lave à l'eau et sèche à 70° ; poids 18,5 g. ; point de fusion 135°.

Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle, on obtient une poudre cristalline jaune d'or, fondant à 136°.

Analyse :

Substance : 4^{mg} 819 ; CO² 15^{mg} 735 ; H² O 2^{mg} 180.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ¹⁴ O
C %	89,05	89,36
H %	5,02	4,96

Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que les cétols de duplication se déshydratent dans de bonnes conditions quand on les distille en présence de petites quantités d'iode.

Les cétones ainsi obtenues sont généralement α -éthyléniques et sont identiques, pour les cas examinés, à celles préparées par d'autres méthodes, en particulier par la méthode aux acides halogénés.

Les cétols mixtes, préparés par condensation de la fluorénone avec diverses autres cétones, sont déshydratés par l'acide formique, concentré et chaud, avec formation de cétones α -éthyléniques possédant un noyau dibenzofulvénique ; ces cétones sont colorées en jaune.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — Après avoir résumé l'état de nos connaissances sur la condensation des cétones, condensation qui aboutit à la formation soit d'un cétol, soit d'une cétone éthylénique, nous avons été amené, pour diverses raisons, à utiliser comme agents de condensation les composés aminomagnésiens mixtes.

II. — L'histoire de leur découverte et de leurs principales applications ayant été rappelée, nous avons montré que ces composés aminomagnésiens étaient des réactifs remarquables pour provoquer la cétolisation des cétones : en effet, appliqués dans différentes séries, ils nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Les cétones aliphatiques sont toutes condensées en cétoles, avec des rendements de 50 à 80 %, à condition qu'il existe au voisinage immédiat de la fonction, au moins trois atomes d'hydrogène indifféremment répartis :



2° Les cétones cyclaniques telles que la cyclopentanone et la cyclohexanone sont également condensées en cétoles ; mais, dans cette série, une étude parallèle à celle faite sur les cétones aliphatiques reste encore à exécuter,

dans le but de déterminer l'influence des substitutions hydrocarbonées autour de la fonction cétone.

3° La méthode a été étendue à la série arylaliphatique sur un seul terme, il est vrai, et l'acétophénone a conduit ainsi à un cétol.

4° Enfin, dans le but de vérifier le mécanisme présumé de la condensation, nous avons réussi à préparer des cétols mixtes à partir de cétones non condensables sur elles-mêmes, comme la benzophénone et la fluorénone, d'une part, et de cétones aliphatiques et arylaliphatiques, condensables ou non sur elles-mêmes, d'autre part.

Il n'est pas douteux que ce genre de réaction ouvre la voie à un grand nombre de synthèses analogues.

III. — De nombreux cétols ayant été ainsi préparés, la plupart d'entre eux, pour la première fois, nous les avons déshydratés par distillation en présence de petites quantités d'iode ; les cétones éthyléniques obtenues ont été étudiées et nous avons montré :

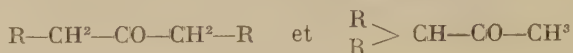
1° Que la position de la double liaison est en α - car, par action de l'hydrate d'hydrazine, il se fait les pyrazolines correspondantes avec d'excellents rendements.

2° Que certaines de ces cétones, en particulier celles dérivées de la méthylisobutylcétone, de la diéthylcétone et de la cyclopentanone, sont identiques à celles obtenues par la condensation au moyen des acides halogénés.

IV. — En reprenant la méthode aux acides halogénés sur des cas non étudiés lors de notre premier travail, nous avons apporté de nouvelles confirmations aux règles que nous avons déjà énoncées, à savoir :

1° Que l'acide chlorhydrique sec ne condense, dans la série aliphatique, que les cétones $R-CH^2-CO-CH^3$.

2° Que l'acide bromhydrique sec condense, avec de bons rendements, les cétones aliphatiques



V. — La condensation de la diéthylcétone par l'acide bromhydrique conduit, suivant le réactif alcalin utilisé pour enlever l'acide fixé, soit à une seule cétone éthylénique, soit à un mélange de celle-ci et d'une autre cétone.

En effet, nous avons montré qu'avec l'eau et le carbonate de chaux, ou encore la pyridine, on obtient la cétone éthylénique déjà obtenue par déshydratation du cétol, c'est-à-dire la *méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3* ; au contraire, avec la potasse alcoolique ou l'alcoolate de sodium en solution alcoolique, on obtient, à côté de la cétone précédente, une cétone isomère $C^{10}H^{18}O$ dont la constitution n'a pas été établie définitivement, mais qui semble appartenir à la série cyclanique.

En résumé, nous avons donné, tant dans notre première contribution que dans la présente, des techniques et des règles qui, judicieusement appliquées, ont élargi d'une manière très importante les possibilités de condensation des cétones ; elles permettent d'obtenir, avec des rendements généralement bons, soit directement, soit en passant par les cétoles, de nouvelles séries de cétones éthyléniques qui, jusqu'à maintenant, étaient inaccessibles.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. LOCQUIN, *Annales de Ch.* 1923, **19**, 33.
J. COLONGE, *Thèse Université Lyon*, 1930.
- (2) V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, *Annales de Ch.* 1928, **9**, 5.
M. FLUCHAIRE, *Thèse Ingénieur-Docteur Lyon*, 1926.
- (3) V. GRIGNARD et J. COLONGE, *C. R.* 1930, **190**, 1349.
- (4) VALLACH, *Ber.* 1896, **29**, 2965.
- (5) MANNICH, *Ber.* 1907, **40**, 157.
- (6) HALLER, *Bull. Soc. Chim.* 1924, **31**, 1073.
- (7) GODCHOT et TABOURY, *C. R.* 1913, **156**, 681, et *Bull. Soc. Chim.* 1913, **13**, 591.
- (8) GODCHOT et TABOURY, *C. R.* 1919, **169**, 62 et 1168.
- (9) Voir J. COLONGE, *Thèse Lyon*, 1930, 94, 95 et 106.
- (10) L. MEUNIER, *C. R.* 1903, **136**, 758.
- (11) HOUBEN, *Ber.* 1905, **38**, 3017.
- (12) ODDO et CALDERARO, *Gazz. Chim. Ital.* 1923, **53**, 64.
- (13) SUDBOROUGH et HIBBERT, *Proceed. Chem. Soc.*, **1904**, 165
et *Chem. Soc.*, **1909**, 118.
- (14) HIBBERT et WISE, *Proceed. Chem. Soc.*, **1910**, 118.
- (15) MOUREU et MIGNONAC, *C. R.* 1914, **158**, 1624, et *Bull. Soc. Chim.* 1914, **15**, 643.
- (16) BODROUX, *C. R.* 1904, **138**, 1427.
- (17) BODROUX, *Bull. Soc. Chim.* 1906, **35**, 519.
- (18) TCHELINTSEF et VYCHINSKAÏA, *Journ. Soc. Chim. Russ.*
1904, **36**, 1561.
- (19) HOUBEN, *Ber.* 1904, **37**, 3978.
- (20) TCHELINTSEF et ALEXANDROWA, *Journ. Soc. Chim. Russ.*
1904, **36**, 1558.
- (21) TCHELINTSEF et LIOUMWARSKAÏA, *Journ. Soc. Chim. Russ.*
1904, **36**, 1560.
- (22) ZIEGLER et OHLINGEN, *Ann. der Ch.* 1932, **495**, 84.
- (23) DURAND et NAVES, *C. R.* 1925, **180**, 521.
- (24) ODDO et MINGOÏA, *Gazz. Chim. Ital.* 1931, **61**, 435.

- (25) SCHEIBLER et SCHMIDT, *Ber.* 1933, **66**, 501.
- (26) GILMAN et SCHULZE, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1925, **47**, 2002.
- (27) FRANKE et KÖHLER, *Ann. der Ch.* 1923, **433**, 414.
- (28) KÖHLICHEN, *Zeit. Physik. Ch.* 1900, **33**, 129.
- (29) FLUCHAIRE, *Thèse Lyon*, **1926**, 66.
- (30) J. COLONGE, *Thèse Lyon*, **1930**, 107.
- (31) Ch. COURTOT et OUPEROFF, *C. R.* 1930, **191**, 416.
- (32) V. GRIGNARD et J. COLONGE, *C. R.* 1932, **194**, 929.
J. COLONGE, *C. R.* 1933, **196**, 1414.
- (33) V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, *Annales de Ch.* 1928, **9**, 51.
- (34) J. COLONGE, *Thèse Lyon*, **1930**, 39.
- (35) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.* 1930, **47**, 444.
- (36) WHITMORE, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1933, **55**, 1140.
- (37) FROEBE et HOCHSTETTER, *Monat. für Chem.* 1902, **23**, 1082.
- (38) *Organic Syntheses* 1933, **13**, 68.
- (39) *D. R. P.*, n° 114.491 (1898).
- (40) H. Th. BÖHME, A. G., Chemnitz (Allemagne).
- (41) *Organic Syntheses* 1925, **5**, 91.
- (42) *Organic Syntheses* 1925, **5**, 87.
- (43) B. NYBERGH, *Ber.* 1922, **55**, 1960.
- (44) DAWIS et MARVEL, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1931, **53**, 3844.
- (45) HANRIOT et BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.* 1888, **1**, 550.
- (46) FOURNEAU et TIEFFENAU, *C. R.* 1907, **145**, 437.
- (47) BOEDTKER, *Journ. Pharm. et Ch.* 1932, **15**, 225.
- (48) *Organic Syntheses* 1925, **5**, 9.
- (49) NORRIS et BROWN, *Ber.* 1910, **43**, 2959.
- (50) SCHMIDT et WAGNER, *Ber.* 1910, **43**, 1797.
- (51) *Organic Syntheses* 1932, **12**, 16.
- (52) TOLSTOPIATOFF, *Journ. Soc. Chim. Russ.* 1930, **62**, 1813.
- (53) HALLER et BAUER, *Annales de Ch.* 1924, **1**, 275.
- (54) BLAISE et HERMANN, *C. R.* 1908, **146**, 479, 700 et 1326.
- (55) HIBBERT, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1915, **37**, 1755.
- (56) Voir COURTOT, *Bibliographie sur les fulvènes in Annales de Ch.* 1915, **4**, 168.
- (57) CURTIUS, *Journ. Prakt. Ch.* 1894, **158**, 531.
- (58) LOCQUIN et HEILMANN, *Bull. Soc. Chim.* 1929, **45**, 545 et 1118.
- (59) MAIRE, *Bull. Soc. Chim.* 1908, **3**, 276.
- (60) VON AUWERS, *Annalen der Ch.* 1927, **458**, 175.
- (61) THOMS et MANNICH, *Ber.* 1903, **36**, 2555.
- (62) COLONGE, *Thèse Lyon*, **1930**, 94.
- (63) BODROUX et TABOURY, *Bull. Soc. Chim.* 1905, **5**, 950.

- (64) COLONGE, Thèse Lyon, **1930**, 90.
- (65) PAWLOW, *Annalen der Ch.* 1877, **188**, 139.
- (66) KON et LETON, *Chem. Soc.* **1931**, 2503.
- (67) EKELEY et CARPENTER, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1924, **46**, 446.
- (68) KON et LETON, *Chem. Soc.*, **1931**, 2496.
- (69) DILTHEY, *Ber.* 1901, **34**, 2122.
- (70) MANNICH et ZERNIK, *Arch. der Pharm.* 1908, **246**, 180.
- (71) MICHAEL, *Journ. Amer. Ch. Soc.* 1919, **41**, 417.
- (72) GODCHOT et TABOURY, *Bull. Soc. Chim.* 1913, **13**, 16.
- (73) MEERWEIN, *Annalen der Ch.* 1914, **405**, 155.
- (74) VAVON et APCHIÉ, *Bull. Soc. Chim.* 1928, **43**, 667.
- (75) KON et NUTLAND, *Chem. Soc.*, **1931**, 3106.
- (76) ZELINSKY et SCHMIKIN, *Chem. Zent.* 1931, **1**, 1098.
- (77) WALLACH, *Ber.* 1896, **29**, 2965.
WALLACH, *Ber.* 1907, **40**, 70.
WALLACH, *Annalen der Ch.* 1911, **381**, 96.
- (78) KON et NUTLAND, *Chem. Soc.*, **1926**, 3104.
- (79) MANNICH, *Ber.* 1908, **41**, 568.
- (80) TABOURY et GODCHOT, *C. R.* 1919, **169**, 64.
- (81) HALLER et BAUER, *C. R.* 1911, **152**, 557.
HALLER et BAUFER, *Annales de Ch.* 1914, **1**, 408.
- (82) MANNICH, *Ber.* 1907, **40**, 157.
- (83) BRAUN et RITTER, *Ber.* 1922, **55**, 3799.
- (84) VAVON, ANZIANI et HERYNK, *Bull. Soc. Chim.* 1926, **39**, 1140

Composés nouveaux préparés

Composés	Formule brute	Point d'ébullition	Point de fusion	d_4^{25}	n_D^{25}
CÉTOLS					
Triméthyl-2-5-6 heptanol-5 one-3.....	$C^{10}H^{20}O^2$	97° ¹⁶		0,910 ¹⁵	1,4412 ¹⁵
Ethyl-5 propyl-6 nonanol-6 one-4.....	$C^{14}H^{28}O^2$	104°-105° ³		0,894 ²³	1,4459 ²³
Triméthyl-3-5-7 éthyl-6 nonanol-6 one-4.....	$C^{14}H^{28}O^2$	104°-105° ³		0,914 ¹⁶	1,4532 ¹⁶
Triméthyl-2-6-7 diéthyl-3-7 nonanol-6 one-4.....	$C^{16}H^{32}O^2$	135°-136° ⁶		0,922 ¹⁸	1,4625 ¹⁸
Méthyl-12 hénéicosanol-12 one-10.....	$C^{22}H^{44}O^2$		23°		
Cyclopentylol-1' cyclopentanone-2.....	$C^{10}H^{16}O^2$	98°-99° ³	31°		
Cyclohexylol-1' cyclohexanone-2.....	$C^{12}H^{20}O^2$	116°-119° ⁵	55°		
Diphényl-1-3 butanol-3 one-1.....	$C^{16}H^{16}O^2$		63°		
Diméthyl-2-2 diphenyl-5-5 pentanol-5 one-3.....	$C^{19}H^{22}O^2$		102°		
Diméthyl-3-3 hydroxy-9' fluorényl-(9'-1) butanone-2.....	$C^{19}H^{20}O^2$		95°		
Diméthyl-4-4 hydroxy-9' fluorényl-(9'-2) pentanone-3.....	$C^{20}H^{22}O^2$		92°		
Diméthyl-2-4 hydroxy-9' fluorényl-(9'-2) pentanone-3.....	$C^{20}H^{22}O^2$		127°		
Hydroxy-9' fluorényl-9' w-acétophénone.....	$C^{21}H^{16}O^2$		112°		
OXIMES DES CÉTOLS					
Cyclopentylol-1' cyclopentanone-2.....	$C^{10}H^{17}O^2N$		78°		
Cyclohexylol-1' cyclohexanone-2.....	$C^{12}H^{21}O^2N$		113°		
SEMICARBAZONES DES CÉTOLS					
Méthyl-4 éthyl-5 heptanol-5 one-3.....	$C^{11}H^{23}O^2N$		197°		
Triméthyl-2-5-6 heptanol-5 one-3.....	$C^{11}H^{23}O^2N$		109°-110°		
Triméthyl-2-6-8 nonanol-6 one-4.....	$C^{13}H^{27}O^2N$		135°-136°		

Composés nouveaux préparés (Suite)

Composés	Formule brute	Point d'ébullition	Point de fusion	d ₄ ^t	n _D ^t
1° CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES					
Triméthyl-2-5-6 heptène-4 one-3.....	C ¹⁰ H ¹⁸ O	188°-190° ⁷⁵⁰		0,855 ¹⁸	1,4470 ¹⁸
Triméthyl-3-6-7 diéthyl-3-7 nonène-5 one-4.....	C ¹⁶ H ³⁰ O	157°-158° ²⁸		0,875 ¹⁴	1,4686 ¹¹
Diméthyl-3-3 fluorénylidène-1 butanone-2.....	C ¹⁹ H ¹⁸ O		76°		
Diméthyl-4-4 fluorénylidène-2 pentanone-3.....	C ²⁰ H ²⁰ O		103°		
Fluorénylidène w-acétophénone.....	C ²¹ H ¹⁴ O		136°		
2° PYRAZOLINES					
Méthyl-3 di-isopropyl-3-5 pyrazoline.....	C ¹⁰ H ²⁰ N ²	112°-114° ¹⁹		0,908 ¹⁵	1,4850 ¹⁸
Méthyl-4 triéthyl-3-3-5 pyrazoline.....	C ¹⁹ H ²⁰ N ²	121°-122° ²²		0,910 ¹⁸	1,4841 ¹⁸
Méthyl-3 di-isobutyl-3-5 pyrazoline.....	C ¹² H ²⁴ N ²	129°-131° ¹⁹		0,867 ²⁴	1,4617 ²⁴
Méthyl-3 di-tert.butyl-3-5 pyrazoline.....	C ¹² H ²⁴ N ²	119°-120° ²¹		0,880 ¹⁹	1,4612 ¹⁹
3° DÉRIVÉS PHÉNYLCARBAMYLÉS DES PYRAZOLINES					
Méthyl-3 di-isopropyl-3-5 pyrazoline.....	C ¹⁷ H ²⁵ ON ³		103°		
Méthyl-3 di-tert.butyl-3-5 pyrazoline.....	C ¹⁹ H ²⁹ ON ³		138°		
Méthyl-4 triéthyl-3-3-5 pyrazoline.....	C ¹⁷ H ²⁵ ON ³		119°		
4° ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURÉS					
Méthyl-4 éthyl-5 heptanol-3.....	C ¹⁰ H ²² O	86°-88° ¹⁴		0,865 ¹⁷	1,4565 ¹⁷
Pentaméthyl-2-2-5-6-6 heptanol-3.....	C ¹² H ²⁶ O	107° ²⁰		0,845 ¹⁶	1,4477 ¹⁶

Introduction	7
Chapitre premier	
Condensation des cétones. — Historique.....	9
Chapitre II	
Les composés aminomagnésiens mixtes.....	13
Découverte	13
Constitution	14
Propriétés et applications.....	14
Technique adoptée pour leur préparation.....	18
Chapitre III	
Cétolisation des cétones. — Généralités.....	20
Préparation des cétols à l'aide des composés aminomagnésiens mixtes	22
Mécanisme de la réaction.....	28
Propriétés des cétols.....	30
Préparation des cétones, matières premières de nos recherches	34
Description des cétols :	
Cétols dérivés des cétones aliphatiques.....	41
— — cyclaniques	50
— — arylaliphatiques ..	54
Condensations mixtes	55
Conclusions	60

Chapitre IV

Cétones éthyléniques	64
Déshydratation du cétol de la méthylnonylcétone.	69
— — méthylisobutylcétone	70
— — méthylisopropylcétone	73
Essais de condensation de la méthylisopropyl- cétone par les acides halogénés.....	74
Déshydratation du cétol de la pinacoline.....	75
Déshydratation du cétol de la méthyl-3 éthyl-3 pentanone-2	78
Déshydratation du cétol de la diéthylcétone.....	78
Condensation de la diéthylcétone par l'acide bromhydrique	80
Déshydratation du cétol de la cyclopentanone....	100
— — cyclohexanone	104
Déshydratation des cétoles mixtes de la fluorénone.	106
Conclusions	109
 Conclusions générales	 110
 Bibliographie	 113

DEUXIÈME THÈSE

**PROPOSITIONS
DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

**Détermination des tensions superficielles
et applications**

Lu et accepté.

Vu et approuvé.

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

L. MEUNIER.

Le Doyen de la Faculté des

Sciences de Lyon :

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer.

Lyon, le 13 mars 1934.

Pour le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

Le Doyen délégué :

L. JOSSERAND.

